

**Darstellung und Eigenschaften neuer
ein- und zweikerniger Tricarbonyl-Komplexe
des Molybdäns**

von
Wolfgang Topf
aus
Nürnberg

1973 № 288

Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Darstellung und Eigenschaften neuer
ein- und zweikerniger Tricarbonyl-Komplexe
des Molybdäns**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Wolfgang Topf

aus

Nürnberg

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 5. Juli 1973

Dekan: Universitätsprofessor Dr. W. Heumann

1. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. Behrens

2. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. J. Ellermann

Meinem unvergessenen Vater

Meiner lieben Mutter

Meiner lieben Frau

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie II
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Professor Dr.-Ing. Helmut Behrens
ausgeführt.

Für die Diskussion der IR-Spektren danke ich
Herrn Priv.-Doz. Dr. J. Ellermann

Inhaltsverzeichnis

Allgemeiner Teil

Einleitung.....	1
I. Neue gemischte ein- und zweikernige Tricarbonylkomplexe des Molybdäns mit mehrzähligen N- und P-Liganden.....	8
1. Darstellung und Eigenschaften der einkernigen Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DL}$ (D = Bipy, Phen; L = mehrzähliger P-Ligand).....	8
2. Reaktionen der einkernigen Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DL}$ mit CH_3J	11
3. Darstellung und Eigenschaften der zweikernigen Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2\text{L}$ (D = Bipy, Phen; L = mehrzähliger P-Ligand).....	12
4. Diskussion der IR-Spektren.....	14
4.1 Absorptionen im kurzwelligen IR-Bereich ($4000 - 700 \text{ cm}^{-1}$).....	20
4.2 Absorptionen im langwelligen IR-Bereich ($700 - 300 \text{ cm}^{-1}$).....	22
II. Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)$ mit $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{CN}$	35
III. Neue gemischte ein- und zweikernige Tricarbonylkomplexe des Molybdäns mit verschiedenen zweizähligen N-Liganden.....	38

1.	Darstellung und Eigenschaften der einkernigen Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DL}$ (D = Bipy, Phen; L = o-, m-, p-Phenylendiamin).....	38
2.	Darstellung und Eigenschaften der zweikernigen Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2\text{L}$ (L = p-Phenylendiamin, aliphatische Diamine).....	40
3.	Diskussion der IR-Spektren.....	42
IV.	Umsetzungen von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ (D = Bipy, Phen) mit SnCl_4 , Ph_3SnCl , SiCl_4 und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	56
1.	Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen $\text{D}(\text{OC})_3\text{MoClSnCl}_3$ (D = Bipy, Phen).....	58
2.	Diskussion der IR-Spektren.....	59
V.	Umsetzungen von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ mit aliphatischen und aromatischen Diaminen, sowie dem 2-NH ₂ -Pyridin.....	61
1.	Darstellung und Eigenschaften der zweikernigen Molybdänkomplexe $(\text{OC})_3\text{Mo}(\text{L})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ (L = aliphatische Diamine, o- und p-Phenylendiamin).....	63
2.	Darstellung und Eigenschaften von $\text{Mo}(\text{CO})_3(2\text{-NH}_2\text{-Pyridin})_2$	66
3.	Diskussion der IR-Spektren.....	67

Experimenteller Teil

Arbeitsmethodik.....	71
I. Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	72
II. Neue gemischte ein- und zweikernige Tricarbonylkomplexe des Molybdäns mit mehrzähligen N- und P-Ligan-	

den.....	73
1. Darstellung der einkernigen Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DL}$ $[\text{D} = \text{Bipy}, \text{Phen}; \text{L} = \text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2, \text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2,$ $\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{PPh}_2, \text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{PPh}_2, \text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-$ $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2; \text{mit } \text{L} = \text{CH}_3\text{C}(-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)_3 \text{ nur, wenn } \text{D} =$ $\text{Bipy}]$	73
2. Umsetzungen von $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)$ und $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)$ mit CH_3J	76
2.1 $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)$	76
2.2 $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)$	76
3. Darstellung der zweikernigen Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2\text{L}$ $[\text{D} = \text{Bipy}, \text{Phen}; \text{L} = \text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2,$ $\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{PPh}_2, \text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{PPh}_2; \text{mit } \text{L} = \text{CH}_3\text{C}-$ $-(-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)_3 \text{ nur, wenn } \text{D} = \text{Bipy}]$	77
III. Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)$ mit $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{CN}$	77
IV. Neue gemischte ein- und zweikernige Tricarbonylkom- plexe des Molybdäns mit verschiedenen zweizähligen N-Liganden.....	80
1. Darstellung der einkernigen Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DL}$ $(\text{D} = \text{Bipy}, \text{Phen}; \text{L} = \text{o-}, \text{m-}, \text{p-Phenylendiamin})...$	80
2. Darstellung der zweikernigen Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2\text{L}$ $(\text{D} = \text{Bipy}, \text{Phen}; \text{L} = \text{p-Phenylendi-}$ amin, aliphatische Diamine).....	83
V. Umsetzungen von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ $(\text{D} = \text{Bipy}, \text{Phen})$ mit SnCl_4	83
1. $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2$	83

2.	$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2$	86
VI.	Umsetzungen von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ mit aliphatischen und aromatischen Diaminen, sowie dem 2- NH_2 -Pyridin.....	86
1.	Darstellung der zweikernigen Komplexe $(\text{OC})_3\text{Mo}(\text{L})_3$ (L = aliphatische Diamine, o- und p-Phenylendiamin).....	86
1.1	L = aliphatische Diamine.....	87
1.2	L = o- bzw. p-Phenylendiamin.....	87
2.	Darstellung von $\text{Mo}(\text{CO})_3(2\text{-NH}_2\text{-Pyridin})_2$	87
	<u>Zusammenfassung</u>	91

A L L G E M E I N E R T E I L

Mit den Cycloheptatrien-metall-tricarbonylen der VI. Nebengruppe und besonders mit $C_7H_8Mo(CO)_3$, ihrem stabilsten und am leichtesten zugänglichen Vertreter, wurden bisher eine große Zahl von Reaktionen durchgeführt.

Da alle Versuche fehlschlagen, die drei CO-Reste ohne Eliminierung des C_7H_8 -Liganden durch andere Donor-Acceptor-Gruppen¹⁾ zu ersetzen, standen sowohl die Substitution des Cycloheptatriens durch andere Liganden als auch die Veränderung des olefinischen Ringes im Vordergrund.

So wird das Cycloheptatrien leicht durch Liganden, wie Isonitrile²⁾, Trialkyl- und Triarylphosphine, Triphenylarsin und -stibin, Ph_2PCl ($Ph = C_6H_5$), $PhPCl_2$, PCl_3 , $AsCl_3$, $SbCl_3$, Diäthylentriamin^{1,3)}, Diphenylphosphin⁴⁾, Phosphinoxide und gemischte Phosphine⁵⁾, Tris(dimethylamin)-phosphin⁶⁾,

-
- 1) M. Bennett, L. Pratt und G. Wilkinson, J.chem.Soc. (London) 1961, 2037.
- 2) F.A. Cotton und F. Zingales, J.Amer.chem.Soc. 83, 351 (1961).
- 3) E.W. Abel, M.A. Bennett und G. Wilkinson, J.chem.Soc. (London) 1959, 2323.
- 4) J.G. Smith und D.T. Thompson, J.chem.Soc. (London) A, 1967, 1694.
- 5) F. Zingales, F. Canziani und N. Satorelli, Gazz.Chim.Ital. 94, 841 (1964).
- 6) R.B. King, Inorg.Chem. 2, 531 (1963) .

$C_6H_5PF_2$, $CH_3PFN(CH_3)_2$, $(CH_3)_2NPF_2$ und $PhPFN(C_2H_5)_2$ ^{7,8)} unter Bildung von Verbindungen der allgemeinen Formel $L_3M(CO)_3$ (M = Cr, Mo, W; L = Ligand) substituiert.

Vor kurzem gelang es nun H. Behrens, E. Lindner und G. Lehnert⁹⁾, das dreizählige Cycloheptatrien in den $C_7H_8M(CO)_3$ -Komplexen des Chroms, Molybdäns und Wolframs durch die zweizähligen N-Heterocyclen 2.2'-Bipyridin (Bipy) und 1.10-Phenanthrolin (Phen) zu ersetzen, und, in Abhängigkeit von der Polarität der bei den Reaktionen verwendeten Lösungsmittel, neue substituierte Carbonylkomplexe der VI. Nebengruppe darzustellen.

Setzt man nämlich $C_7H_8M(CO)_3$ (M = Cr, Mo, W) in polaren Lösungsmitteln wie Methanol, Diäthyläther, Tetrahydrofuran (THF), Aceton oder Acetonitril mit den zweizähligen N-Liganden Bipy oder Phen um, so erhält man die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $M(CO)_3DL$ (M = Cr, Mo, W; D = Bipy, Phen; L = Lösungsmittel).

7) R. Schmutzler, Inorg.Chem. 3, 415' (1964).

8) R. Schmutzler, Chem.Ber. 98, 552 (1965).

9) H. Behrens, E. Lindner und G. Lehnert, J.Organometal.Chem. 22, 439 (1970).

TABELLE 1

$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{CH}_3\text{OH})$	$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{CH}_3\text{CN})^{\text{b}}$
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{CH}_3\text{OH})$	$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{CH}_3\text{OH})$
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}[\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$	$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}[\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{OC}_4\text{H}_8)^{\text{a}}$	$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{OC}_4\text{H}_8)^{\text{a}}$
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)$	$\text{W}(\text{CO})_3\text{Bipy}[\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$

^a $\text{OC}_4\text{H}_8 = \text{THF}$; ^b $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{CH}_3\text{CN})$ und $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{CH}_3\text{CN})$ können auch auf anderem Wege erhalten werden¹⁰⁾.

Da $\text{C}_7\text{H}_8\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) ohne Bipy und Phen mit den genannten Lösungsmitteln bei Raumtemperatur keinerlei Reaktion eingeht, verläuft die Umsetzung wahrscheinlich über einen hochreaktiven, pentakoordinierten Komplex $\langle \text{M}(\text{CO})_3\text{D} \rangle$ gemäß:



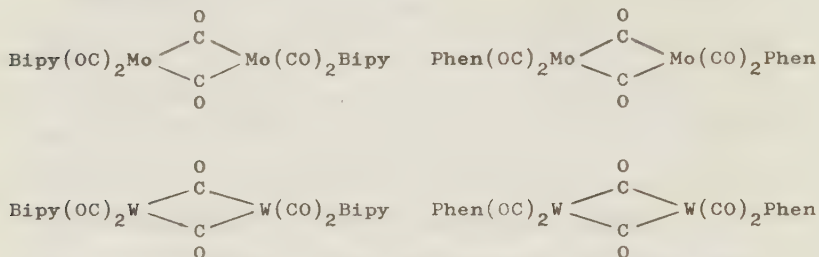
dessen freie Koordinationsstelle anschließend von dem Lösungsmittel L besetzt wird:



Ganz anders verläuft dagegen die Reaktion der Molybdän- oder Wolframverbindung $\text{C}_7\text{H}_8\text{M}(\text{CO})_3$ mit Bipy bzw. Phen in unpolaren Lösungsmitteln, wie Benzol oder Petroläther⁹⁾.

10) L.W. Houk und G.R. Dobson, Inorg.Chem. 5, 2119 (1966).

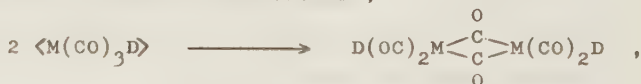
Hierbei entstehen, unter quantitativer Eliminierung des Cycloheptatriens, die zweikernigen, CO-verbrückten Verbindungen



gemäß:



Auch hier muß man annehmen, daß zuerst das hochreaktive, pentakoordinierte $\langle \text{M(CO)}_3\text{D} \rangle$ entsteht, das sich aber nun, im Gegensatz zu den Umsetzungen in polaren Lösungsmitteln, über CO-Brücken dimerisiert,



da keine einzähnigen Lösungsmittelmoleküle als Liganden zur Verfügung stehen, die die freie Koordinationsstelle des $\langle \text{M(CO)}_3\text{D} \rangle$ besetzen könnten.

In diesen zweikernigen Komplexen kann man auf Grund der Edelgasregel neben den beiden CO-Brücken auch eine Metall-Metall-Doppelbindung diskutieren (Abb.1).

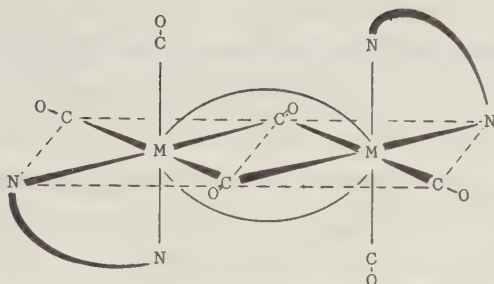


Abb. 1 Strukturvorschlag für $[M(CO)_3D]_2$, vgl.^{11,12)}.

Damit war es erstmals gelungen, auch in der VI. Nebengruppe neben den Verbindungstypen $M(CO)_4D$ ¹³⁻¹⁵⁾, $M(CO)_2D_2$ ^{16,17)} und MD_3 ^{17,18)} ($M = Cr, Mo, W$; $D = Bipy, Phen$) CO-verbrückte Metall-tricarbonyl-verbindungen $[M(CO)_3D]_2$ mit den genannten N-Heterocyclen als Liganden darzustellen.

-
- 11) R.B. King und M.B. Bisnette, J.Organometal.Chem. 8, 287 (1967).
- 12) R.B. King und A. Efraty, J.Amer.chem.Soc. 93, 4950 (1971).
- 13) W. Hieber und F. Mühlbauer, Z.anorg.allg.Chem. 221, 337 (1935).
- 14) W. Hieber und E. Romberg, Z.anorg.allg.Chem. 221, 349 (1935).
- 15) M.H.B. Stiddard, J.chem.Soc. (London) 1962, 4712.
- 16) H. Behrens, E. Lindner und J. Rosenfelder, Chem.Ber. 99, 2745 (1966).
- 17) H. Behrens und N. Harder, Chem.Ber. 97, 426 (1964).
- 18) H. Behrens, K. Meyer und A. Müller, Z.Naturforschg. 20 b, 74 (1965).

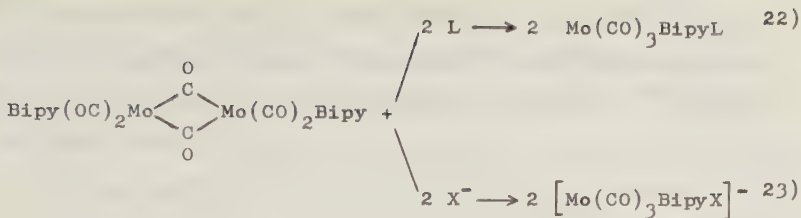
Läßt man $C_7H_8Mo(CO)_3$ mit Bipy in Gegenwart der ein-
 zähnigen Liganden NH_3 , PPh_3 und $AsPh_3$ bzw. $C_7H_8M(CO)_3$
 ($M = Mo, W$) mit Bipy oder Phen und den Anionen X^- ($X = Cl,$
 Br, J, CN, NCS, N_3, SH) im Molverhältnis 1:1:1 reagieren,
 so erhält man einerseits die bereits von M.H.B. Stiddard¹⁹⁾
 bzw. H. Behrens und N. Harder¹⁷⁾ beschriebenen Neutralkom-
 plexe $Mo(CO)_3Bipy(NH_3)$, $Mo(CO)_3Bipy(PPh_3)$ und
 $Mo(CO)_3Bipy(AsPh_3)$ ²⁰⁾, andererseits die bisher noch nicht
 bekannten Tricarbonyl-metallat(O)-anionen $[M(CO)_3DX]^-$ ²¹⁾
 ($M = Mo, W$; $D = Bipy, Phen$; $X = Cl, Br, J, CN, NCS, N_3, SH$),
 die als Substitutionsprodukte der Pentacarbonyl-metallat(O)-
 anionen $[M(CO)_5X]^-$ ($M = Cr, Mo, W$; $X = Cl, Br, J$) aufgefaßt,
 aber durch CO-Substitution aus diesen Verbindungen nicht un-
 mittelbar erhalten werden können.

Von großem Interesse erwies es sich, daß die Darstel-
 lung der substituierten Neutralkomplexe und der Tricarbo-
 nyl-metallat(O)-anionen auch durch die symmetrische Auf-
 spaltung der zweikernigen Komplexe $[M(CO)_3D]_2$ mit den Li-
 ganden L bzw. den Anionen X^- gelang:

19) M.H.B. Stiddard, J.chem.Soc. (London) 1963, 757.

20) G. Lehnert, Dissertat. Universität Erlangen-Nürnberg (1969).

21) H. Behrens, E. Lindner und G. Lehnert, J.Organometal.Chem.
22, 665 (1970).



(L = NH₃, PPh₃, PPhCl₂, C₅H₅N; X⁻ = Cl, Br, I, CN, NCS, N₃).

Schon in den vergangenen Jahren war eine große Anzahl gemischt-substituierter, einkerniger, neutraler Tricarbonylkomplexe des Molybdäns vom Typ Mo(CO)₃DL (D = Bipy, Phen; L = einzähniger P- bzw. N-Ligand)^{17,19,24-27} durch Umsetzungen der Tetracarbonylverbindungen Mo(CO)₄Bipy und Mo(CO)₄Phen in hochsiedenden Lösungsmitteln (z.B. Xylo^{10,24,27}, 1.2-Dichloräthan^{25,26}) mit den entsprechenden Liganden dargestellt worden.

Nachdem sich gezeigt hatte, daß man durch Spaltung der dimeren Komplexe [Mo(CO)₃Bipy]₂ und [Mo(CO)₃Phen]₂ mit ge-

22) H. Behrens, G. Lehnert und H. Sauerborn, Z.anorg.allg.Chem. **374**, 310 (1970).

23) H. Sauerborn, unveröffentlichte Ergebnisse.

24) L.W. Houk und G.R. Dobson, J.chem.Soc. (London) **1966**, 317.

25) J.R. Graham und R.J. Angelici, J.Amer.chem.Soc. **87**, 5590 (1965).

26) J.R. Graham und R.J. Angelici, Inorg.Chem. **6**, 992 (1967).

27) S.C. Tripathi und S.C. Srivastava, J.Organometal. Chem. **25**, 193 (1970).

eigneten einzähnigen Liganden unter entschieden milderer Bedingungen gemischte Tricarbonyl-molybdän-komplexe erhalten kann²²⁾, war es von großem Interesse, diese zweikernigen Verbindungen mit mehrzähnigen Phosphor- bzw. Stickstoff-Liganden in Abhängigkeit der molaren Verhältnisse umzusetzen.

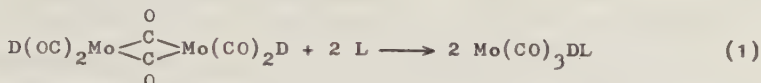
I. Neue gemischte ein- und zweikernige Tricarbonylkomplexe des Molybdäns mit mehrzähnigen N- und P-Liganden

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit soll nun das Verhalten von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2$ gegenüber den mehrzähnigen P-Liganden 1.1.2.2-Tetraphenyldiphosphin $(\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2)$, 1.1-Bis(diphenylphosphin)-methan $(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)$, 1.2-Bis(diphenylphosphin)-äthan $[\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{PPh}_2]$, 1.3-Bis(diphenylphosphin)-propan $[\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{PPh}_2]$, sowie dem gemischten P-N-Liganden 1-Diphenylphosphin-2-diäthylamin-äthan $[\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ und dem dreizähnigen P-Liganden 1.1.1-Tris(diphenylphosphinmethylen)-äthan $[\text{CH}_3\text{C}(-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)_3]$ bei Molverhältnissen von 1:2 bzw. 1:1 untersucht werden.

1. Darstellung und Eigenschaften der einkernigen Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DL}$ (D = Bipy, Phen; L = mehrzähniger P-Ligand)

Bei der Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2$

mit den P-Liganden L $[L = \text{Ph}_2\text{P-PPh}_2, \text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{-PPh}_2, \text{Ph}_2\text{P-}(\text{CH}_2)_2\text{-PPh}_2, \text{Ph}_2\text{P-}(\text{CH}_2)_3\text{-PPh}_2, \text{Ph}_2\text{P-}(\text{CH}_2)_2\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{CH}_3\text{C}(-\text{CH}_2\text{-PPh}_2)_3]$ im Molverhältnis 1:2 in Benzol erhält man nach Gleichung (1)



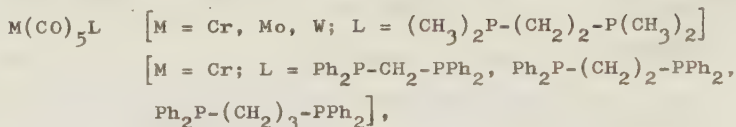
bei Temperaturen zwischen 20° und 80° C die in Tabelle 2 aufgeführten, rot- bis tiefvioletten, diamagnetischen Verbindungen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DL}$ in sehr guten Ausbeuten. Reaktionen von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2$ mit dem Liganden $\text{CH}_3\text{C}(-\text{CH}_2\text{-PPh}_2)_3$ führen auch bei einer Temperatursteigerung auf 90° C und Reaktionszeiten von 14 Tagen zu keiner Umsetzung.

TABELLE 2

$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{BipyL}$	$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PhenL}$
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2)$	$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2)$
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{-PPh}_2)$	$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{-PPh}_2)$
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}[\text{Ph}_2\text{P-}(\text{CH}_2)_2\text{-PPh}_2]$	$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}[\text{Ph}_2\text{P-}(\text{CH}_2)_2\text{-PPh}_2]$
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}[\text{Ph}_2\text{P-}(\text{CH}_2)_3\text{-PPh}_2]$	$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}[\text{Ph}_2\text{P-}(\text{CH}_2)_3\text{-PPh}_2]$
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}[\text{Ph}_2\text{P-}(\text{CH}_2)_2\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$	$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}[\text{Ph}_2\text{P-}(\text{CH}_2)_2\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}[\text{CH}_3\text{C}(-\text{CH}_2\text{-PPh}_2)_3]$	

Diese einkernigen gemischten Molybdänkomplexe entsprechen den erst vor kurzem aus $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{M}(\text{CO})_5\text{X}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$;

X = Cl, J) und den aufgeführten Liganden dargestellten Verbindungen²⁸⁾



wenn man sich zwei CO-Gruppen durch die N-Heterocyclen Bipy bzw. Phen ersetzt denkt.

Von den Komplexen in Tabelle 2 wurde $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}[\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ bereits aus $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Phen}$ dargestellt²⁹⁾. Die IR-Spektren der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindungen erweisen sich als identisch.

Während sich $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2)$, $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}[\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ (D = Bipy, Phen) und $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}[\text{CH}_3\text{C}(-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)_3]$ gut bis mäßig in Benzol lösen, nimmt die Löslichkeit der Komplexe mit Erhöhung der Kettenlänge der aliphatischen CH_2 -Gruppen zwischen den PPh_2 -Gruppen sehr schnell ab. So sind $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)$ (D = Bipy, Phen) mäßig, $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}[\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{PPh}_2]$ und $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}[\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{PPh}_2]$ (D = Bipy, Phen) sehr schlecht bzw. unlöslich in Benzol. Sämtliche Komplexe sind in Petroläther unlöslich, lösen sich aber gut bis mäßig in CH_2Cl_2 und CHCl_3 , wobei jedoch Zersetzung eintritt. Deshalb konnten Molekulargewichtsbestimmungen in CHCl_3 nur bei den

28) J.A. Connor, J.P. Day, E.M. Jones und G.K. McEwen,
J.chem.Soc. (London) **1973**, 347.

29) G.R. Dobson, R.C. Taylor und T.D. Walsh, Inorg.Chem. **6**,
1929 (1967).

Verbindungen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DL}$ (D = Bipy, Phen; L = $\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2$, $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$) durchgeführt werden.

Unter N_2 -Schutzgasatmosphäre sind die Komplexe wochenlang bei Raumtemperatur stabil.

Wegen der mäßigen Löslichkeit konnten NMR-Spektren nicht aufgenommen werden. Massenspektrometrische Untersuchungen scheiterten daran, daß sich in allen Fällen die Verbindungen nicht unzersetzt verdampfen lassen und man bestenfalls nur die Fragmentierungen der heterocyclischen Liganden beobachtet.

2. Reaktionen der einkernigen Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DL}$ mit CH_3J

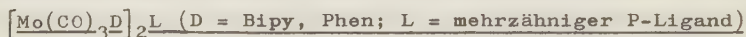
Zum Nachweis, daß in den Komplexen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DL}$ die genannten P-Liganden einzähnig fungieren, wurde versucht, die nicht koordinierten tertiären Phosphin-Gruppen mit CH_3J zu quaternisieren.

Läßt man $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DL}$ (D = Bipy, Phen; L = $\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2$) mit CH_3J in Benzol reagieren, so erfolgt alsbaldige Zersetzung der Komplexe, wobei der zweizähnige quaternisierte P-Ligand $\text{J}[\text{Ph}_2(\text{CH}_3)\text{P}-\text{P}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2]\text{J}$ freigesetzt wird.

Dagegen gelingt es leicht, die koordinativ ungebundenen P-Atome der beiden Verbindungen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)$ (D = Bipy, Phen) mit CH_3J in Benzol zu quaternisieren. Dabei entstehen die tiefroten, in Benzol und Petroläther unlöslichen Komplexe $\{\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}[\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2]\}\text{J}$ und $\{\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}[\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2]\}\text{J}$, die sich in CH_3CN und CH_2Cl_2 unter langsamer Zersetzung lösen.

Eine Quaternisierung der Verbindungen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{BipyL}$ und $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PhenL}$ [$\text{L} = \text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{PPh}_2$, $\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{PPh}_2$] mit CH_3J gelingt auf Grund ihrer schlechten Löslichkeit in Benzol dagegen nicht.

3. Darstellung und Eigenschaften der zweikernigen Komplexe



Während man bei den Reaktionen von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2$ mit mehrzähligen P-Liganden im Überschuß die oben beschriebenen einkernigen Verbindungen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DL}$ erhält, entstehen die in Tabelle 3 aufgeführten violetten, zweikernigen gemischten Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2\text{L}$, wenn man im Molverhältnis 1:1 arbeitet:

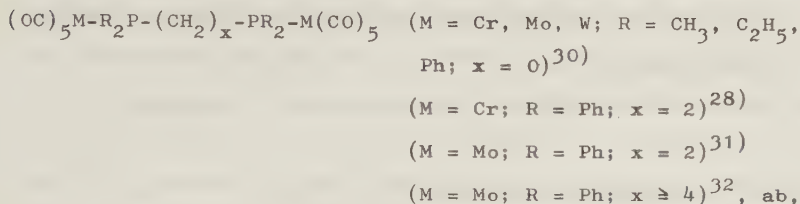


TABELLE 3

$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2\text{L}$	$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2\text{L}$
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)$	$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)$
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{PPh}_2]$	$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{PPh}_2]$
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{PPh}_2]$	$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{PPh}_2]$
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{CH}_3\text{C}(-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)_3]$	

Diese zweikernigen gemischten Molybdänkomplexe leiten sich

von den diphosphinverbrückten Dekacarbonyl-Verbindungen der VI. Nebengruppe, nämlich



wenn man sich jeweils zwei endständige CO-Gruppen durch die N-Heterocyclen Bipy oder Phen ersetzt denkt.

Die beschriebenen zweikernigen Komplexe sind in Benzol und in Petroläther unlöslich, in CH_2Cl_2 mäßig bis schlecht löslich, wobei sie sich langsam zersetzen.

Läßt man $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ (D = Bipy, Phen) mit $\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2$ reagieren, so gelingt es auch bei höheren Temperaturen nicht, die verbrückten Verbindungen $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2(\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2)$ zu erhalten.

Vielmehr erfolgt bei molaren Ansätzen immer eine 50 %-ige Umsetzung zu den einkernigen Komplexen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}(\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2)$, während 50 % der Ausgangsverbindung $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ unumgesetzt zurückbleiben.

30) R.G. Hayter, Inorg.Chem. 2, 1031 (1963).

31) H. Werner, R. Prinz, E. Bundschuh und K. Deckelmann,
Angew.Chem.Internat.Ed., 5, 606 (1966).

32) W.H. Dietsche, Tetrahedron Letters, 1966, 6187.

Versuche, die zweikernigen Verbindungen $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2\text{NP}$ $[\text{D} = \text{Bipy}, \text{Phen}; \text{NP} = \text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ mit einer Metall-Phosphor- und einer Metall-Stickstoffbindung darzustellen, scheiterten, da der gemischte P-N-Ligand auch bei molaren Ansätzen nur einzähnig, und zwar über den Phosphor gebunden, fungiert (vgl.³³⁾).

Da der dreizähnige Ligand $\text{CH}_3\text{C}(-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)_3$, wie an den Komplexen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}[\text{CH}_3\text{C}(-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)_3]$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{CH}_3\text{C}(-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)_3]$ gezeigt werden konnte, nur ein- bzw. zweizähnig wirkt, konnten die Verbindungen $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_3[\text{CH}_3\text{C}(-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)_3]$ ($\text{D} = \text{Bipy}, \text{Phen}$) nicht zugänglich gemacht werden. Wie bereits erwähnt, war es auch nicht möglich, die ein- bzw. zweikernigen Phen-Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}[\text{CH}_3\text{C}(-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)_3]$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{CH}_3\text{C}(-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)_3]$ darzustellen.

$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{PPh}_2]$ konnte schon früher aus $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Phen}$ und $\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{PPh}_2$ in siedendem Xylol erhalten werden³⁴⁾.

4. Diskussion der IR-Spektren

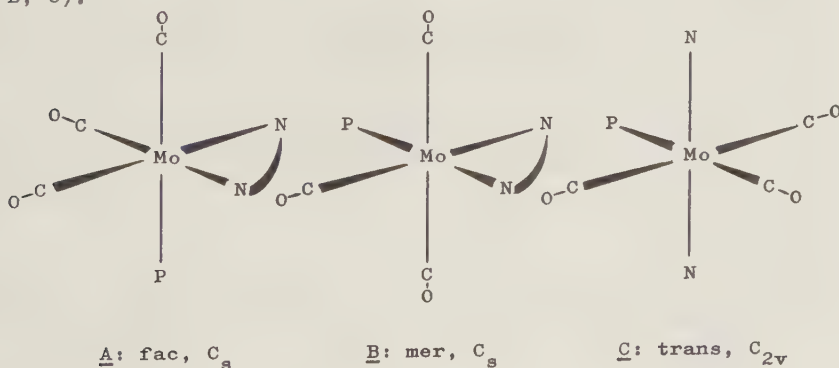
Die Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DL}$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2\text{L}$ zeigen im Bereich der CO-Valenzschwingungen drei intensive Banden bei ca. 1915, 1815 und 1790 cm^{-1} (Tabelle 4 und 5). Daraus folgt, daß die in diesen Verbindungen vorliegenden $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{N}_2\text{P}$ -Koordinations-

33) H.D. Feilner, Dissertat. Universität Erlangen-Nürnberg 1971.

34) E.P. Ross und G.R. Dobson, J.inorg.nuclear Chem. 30, 2363 (1968).

polyeder eine niedrigere Symmetrie als die der Punktgruppe C_{3v} [$2 \nu(\text{CO}): A_1 + E$] besitzen. Weiterhin finden sich in den Spektren der gelösten Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2\text{L}$ keinerlei Anzeichen dafür, daß die in den Verbindungen enthaltenen zwei Koordinationspolyeder bindungs- und massenmäßig sowie symmetriebedingt miteinander koppeln. Die beiden in den Komplexen $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2\text{L}$ vorhandenen Koordinationspolyeder verhalten sich also in Lösung wie zwei isolierte Polyeder und geben IR-Absorptionen, wie man sie nur für ein einzelnes Koordinationspolyeder erwarten sollte. Ein derartiger Sachverhalt wurde bereits früher bei spirocyclischen Metallcarbonyl- und Metallnitrosyl-Komplexen beobachtet³⁵⁾.

Koordinationspolyeder vom Typ $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{N}_2\text{P}$ geben grundsätzlich Anlaß zu drei isomeren Formen, die alle jeweils drei IR-aktive (CO)-Valenzschwingungen zeigen sollten (Strukturen A, B, C).



35) J. Ellermann und K. Dorn, Chem.Ber. **101**, 643 (1968).

TABELLE 4

Charakteristische Absorptionen der Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DL}$ im kurzwelligen IR-Bereich (D = Bipy, Phen; L = monofunktionell wirkende, mehrzählige Organophosphine; Absorption in cm^{-1})

$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{BipyL}$ L	Zuord- nung	Phase		$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PhenL}$ L	Zuord- nung	Phase	
		KBr	CH_2Cl_2			KBr	CH_2Cl_2
$\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2$	$\nu(\text{CO})$	1906 st	1918 sst	$\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2$	$\nu(\text{CO})$	1909 st	1922 sst
		1822 st	1821 st			1813 m-st	1825 st
		1785 sst	1797 st			1787 st	1798 st
						1773 m-st	
$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$	$\nu(\text{CO})$	1910 st	1918 sst	$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$	$\nu(\text{CO})$	1907 sst	1918 st
		1804 st	1820 st			1825 st	1821 m-st
		1781 sst	1792 st			1787 sst	1792 m-st
		1909 st	1918 m-st			1910 sst	1909 sst
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$	$\nu(\text{CO})$	1801 sst	1822 m	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$	$\nu(\text{CO})$	1816 st	1820 st
		1785 sst	1793 m			1785 sst	1780 st
		1908 sst	1917 m-st			1901 sst	1917 sst
		1814 st	1819 m			1820 Sch	1819 st
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$	$\nu(\text{CO})$	1788 sst	1792 m	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$	$\nu(\text{CO})$	1798 sst	1793 st
						1788 st	

$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$	$\nu(\text{CO})$ 1910 st 1813 m-st 1788 m 1772 m	1917 sst 1817 st 1791 st			
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\nu(\text{CO})$ 1900 sst 1827 st 1813 Sch	1918 st 1820 st 1789 sst	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ $\nu(\text{CO})$	1908 sst 1820 st 1799 Sch	1916 st 1820 m-st 1792 m-st
$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}^+(\text{CH}_3)\text{Ph}_2, \text{J}^\ominus$	$\nu(\text{CO})$ $\nu_1(\text{P-C}_6\text{H}_5)$ $\nu_1(\text{P-C}_6\text{H}_5)$ $\nu(\text{CH}_3)$	1909sst 1812 st 1784 sst 1110 m 1095 m 904 m 895 m	$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}^+(\text{CH}_3)\text{Ph}_2, \text{J}^\ominus$	1934 sst 1900 Sch 1825 sst 1768 sst 1742 Sch 1120 m 1096 m 905 m 895 m	1910 sst ^{b)} 1825 st ^{b)} 1790 sst ^{b)}

Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter; a) nur in CH_3CN löslich, darin aber Zerfall, neu auftretende $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2019 ss, 1936 s-m, 1880 s-m cm^{-1} deuten auf Bildung eines Komplexes mit cis-Mo(CO)₄-Gruppierung, 4. Bande möglicherweise unter $\nu(\text{CO})$ bei 1910 cm^{-1} b) in CH_3CN gelöst, darin ebenfalls Zerfall, neue $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2017 s, 1924 st, 1875 m.

TABELLE 5

$\nu(\text{CO})$ -Absorptionen der Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2\text{L}$ im kurzwelligen IR-Bereich (D = Bipy, Phen; L = difunktionell wirkende, mehrzählige Organophosphine; Absorptionen in cm^{-1})

$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2\text{L}$	Phase			$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2\text{L}$	Phase		
	KBr	CH_2Cl_2	CH_3CN		KBr	CH_2Cl_2	CH_3CN
$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$	1910 sst	1916 st	1911 sst	$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$	1912 sst	1918 m	1911 m-st (A_1) ^{a)}
	1815 Sch				1810 Sch	1820 s-m	
	1806 st	1822 m-st	1815 m-st		1787 sst	1789 s-m	
	1782 st	1791 m-st	1793 sst				1793 m (E) ^{a)}
	1772 Sch						
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$	1908 sst	1915 st		$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$	1909 st	1915 m-st	
	1804 Sch	1817 m-st			1813 st	1816 m-st	
	1785 st	1782 m-st			1782 st	1780 m-st	
					1915 sst	1915 st	
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$	1909 sst	1918 st		$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$	1805 sst	1817 m-st	
	1813 st	1818 m-st			1767 st	1790 m-st	
	1789 sst	1793 m-st					
	1910 sst	1914 sst					
	1815 Sch						
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$	1805 st, Sch	1812 st					
	1787 sst	1786 st					

Abkürzungen wie Tabelle 4. ^{a)} in CH_3CN Austausch des P-Liganden durch CH_3CN , die $\nu(\text{CO})$ -Banden entsprechen denen von $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{CH}_3\text{CN})^{10}$ [Pseudo- C_{3v} -Symmetrie, 2 $\nu(\text{CO})$: $A_1 + E$]

Von diesen kann die Struktur C (Punktgruppe C_{2v}) ausgeschlossen werden, da die zweizähligen Liganden Bipy und Phen nur cis-Positionen besetzen können. Die verbleibenden Formen besitzen jeweils eine Symmetrie der Punktgruppe C_s und enthalten die drei CO-Gruppen in einer facialen (Struktur A) bzw. meridionalen Anordnung (Struktur B). Diese beiden Isomere lassen sich auf Grund der Methode der oszillierenden Dipole³⁶⁾ unterscheiden. Für das fac-Isomere (A) sind drei intensitätsstarke CO-Valenzabsorptionen zu erwarten, während das mer-Isomere (B) eine schwache und zwei starke $\nu(\text{CO})$ -Banden geben sollte. Die hier behandelten Komplexe vom Typ $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DL}$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2\text{L}$ zeigen drei starke CO-Absorptionen. Demgemäß enthalten sie fac- $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{N}_2\text{P}$ -Koordinationspolyeder der Punktgruppe C_s (Struktur A). Nach der Schwingungsanalyse sind für sie neben den 3 (CO)-Valenzschwingungsbanden (2 $A' + A''$) im langwelligen IR-Bereich ($700 - 250 \text{ cm}^{-1}$) noch 3 (MoC)-Valenzabsorptionen (2 $A' + A''$) und 6 (MoCO)-Deformationsschwingungsbanden (3 $A' + 3 A''$) zu erwarten. Außerdem sollten in diesem Bereich noch 2 $\nu(\text{MoN})$ -Banden ($A' + A''$) auftreten. Die $\nu(\text{MoP})$ -Bande (A') dürfte unterhalb des spektrometrisch zugänglichen Bereiches (250 cm^{-1}) liegen³⁷⁾.

36) L.E. Orgel, Inorg.Chem. 1, 25 (1962).

37) A.A. Chalmers, J. Lewis und R. Whyman, J.chem. Soc. (London) A, 1967, 1817.

4.1 Absorptionen im kurzwelligen IR-Bereich ($4000 - 700 \text{ cm}^{-1}$)

Die Lage der 3 $\nu(\text{CO})$ -Banden (Tabelle 4 und 5) entspricht vollständig denen, die bei den schon länger bekannten Komplexen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{PR}_3)$ und $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{PR}_3)$ ($\text{R} = \text{organischer Rest}$) beobachtet wurden^{10,24,38)}. Eine Zuordnung der 3 Banden zu den Rassen A' und A'' ist auf Grund von Raman-Spektren (die Schwingungen der Rasse A' sind im Raman-Effekt polarisiert) nicht möglich, da die Substanzen eine für Raman-spektroskopische Untersuchungen unzureichende Löslichkeit besitzen und sich in dem noch am ehesten geeigneten Lösungsmittel CH_2Cl_2 langsam zersetzen (neue $\nu(\text{CO})$ -Banden nach 30 Minuten IR-spektroskopisch nachweisbar). In CH_3CN ist die Zerfallsgeschwindigkeit der Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DL}$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2\text{L}$ merklich größer. Lediglich im Festzustand sind sie unzersetzt haltbar. Für Lösungsspektren muß man sich dahingehend behelfen, daß man jeweils nur Teilbereiche registriert. So können von frisch bereiteten CH_2Cl_2 -Lösungen einwandfreie IR-Spektren im Bereich der $\nu(\text{CO})$ -Banden erhalten werden. Bezugnehmend auf bereits früher dargelegte theoretische Argumente^{24,38)} kann bei den vorliegenden Organophosphin-Komplexen die langwelligste der drei $\nu(\text{CO})$ -Banden ($\approx 1790 \text{ cm}^{-1}$) der Rasse A'' zugeordnet werden. Die beiden kürzerwelligeren Banden (≈ 1915 und 1815 cm^{-1}) gehören dann jeweils der Rasse A' an.

Bei den Komplexen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{BipyL}$ und $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PhenL}$ [$\text{L} =$

38) J. Dalton, I. Paul, J.G. Smith und F.G.A. Stone,
J.chem.Soc. (London) A 1968, 1208.

$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$] wäre grundsätzlich eine P- bzw. N-Koordination möglich. Die Lage der 3 $\nu(\text{CO})$ -Banden beweist jedoch eindeutig, daß in diesen Verbindungen das $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ über den Phosphor an das Metall koordiniert ist. Im Falle einer N-Koordination sollten nämlich die $\nu(\text{CO})$ -Banden nicht bei ca. 1915, 1820 und 1790 cm^{-1} auftreten, sondern bei ca. 1895, 1775 und 1745 cm^{-1} , d.h. um etwa 20 bis 45 Wellenzahlen erniedrigt, erscheinen³⁹⁾. Da Bipy und Phen einerseits, und die $[-\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ -Gruppe andererseits, sich im Donor-Akzeptor-Vermögen nur wenig unterscheiden, sollten bei einer N-Koordination gegebenenfalls auch die beiden langwelligen Banden zu einer einzigen zusammenfallen²⁷⁾ (Pseudosymmetrie C_{3v} bei Komplexen mit $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{N}_2\text{N}'$ -Koordinationspolyedern, 2 $\nu(\text{CO})$: $\text{A}_1 + \text{E}$). Langwellige Lage und Zusammenfall der Banden wurden jedoch nicht beobachtet.

Für die Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{BipyL}$ und $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PhenL}$ [$\text{L} = \text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{P}^+(\text{CH}_3)\text{Ph}_2, \text{J}^\ominus$] läßt sich das Vorliegen von metallkoordinierten $[\text{>P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ - und durch Methyljodid quaternisierten $[-\text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ -Gruppen auch IR-spektroskopisch sehr gut an Hand der $\nu_1(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5)^{40)}$ (Tabelle 4) beweisen.

Schließlich sei noch vermerkt, daß sämtliche Bipy-haltigen Verbindungen eine charakteristische Bande bei 760 cm^{-1} , und sämtliche Phen-haltigen Komplexe eine solche bei 840 cm^{-1} aufweisen. Während erstere einer $\gamma(\text{CH})$ -Schwingung der hetero-

39) H. Behrens, W. Topf und J. Ellermann, J. Organometal. Chem. (1973), im Erscheinen.

40) J. Ellermann, H. Behrens, H. Dobrzanski und F. Poersch, Z. anorg. allg. Chem. 361, 306 (1968).

cyclischen Ringe entspricht, ist letztere einer $\gamma(\text{CH})$ des carbocyclischen Ringes im 1.10-Phenanthrolin zuzuordnen⁹⁾.

Die Abbildungen 2 und 3 zeigen die Festkörper-IR-Spektren (KBr) der ein- und zweikernigen Verbindungen $\text{Mo}(\text{CO})_3 \text{Bipy}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_3 \text{Bipy}]_2(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)$. Deutlich sind in den Bereichen zwischen 1500 und 1400 cm^{-1} sowie 780 und 680 cm^{-1} bei beiden Komplexen die unterschiedlichen Molverhältnisse der Liganden Bipy und $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$ zueinander zu erkennen {Abb. 2: $\text{Mo}(\text{CO})_3 \text{Bipy}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)$ mit dem Ligandenverhältnis Bipy:Ph₂P-CH₂-PPh₂ wie 1:1; Abb. 3: $[\text{Mo}(\text{CO})_3 \text{Bipy}]_2(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)$ mit Bipy:Ph₂P-CH₂-PPh₂ wie 2:1}.

4.2 Absorptionen im langwelligen IR-Bereich (700 - 300 cm^{-1})

Metallcarbonyl-Komplexe mit verschiedenartigen Liganden wurden im Bereich der (MCO)-Deformations- und (MC)-Valenzschwingungsbanden bisher nur wenig untersucht⁴¹⁾. Verbindungen mit den Liganden Bipy und Phen eignen sich für derartige Untersuchungen noch relativ gut, da sie zwischen 700 und 300 cm^{-1} nur einige intensitätsschwache Banden aufweisen (Bipy: 657 s, 621 s-m, 400 s-m; Phen: 620 s, 407 s). Enthalten die Komplexe jedoch phenylgruppenhaltige Organophosphine, so werden solche Untersuchungen erheblich erschwert. Diese Liganden geben nämlich im Bereich von 520 - 390 cm^{-1} zahlreiche Absorptionen,

41) D.M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, Edward Arnold (Publishers) Ltd. London, 1967, S. 128.

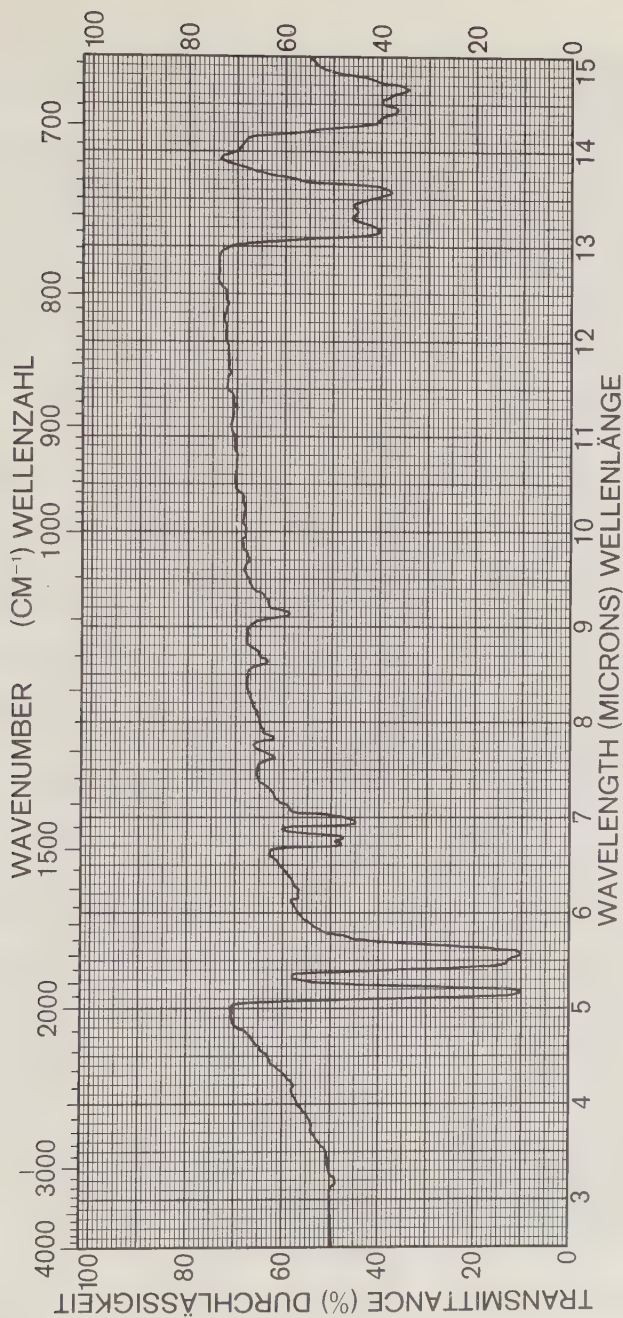


Abb. 2 Festkörper-IR-Spektrum (KBr) von $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)$, aufgenommen im Bereich zwischen 4000 und 670 cm^{-1} mit einem Perkin-Elmer 317 Spektralphotometer

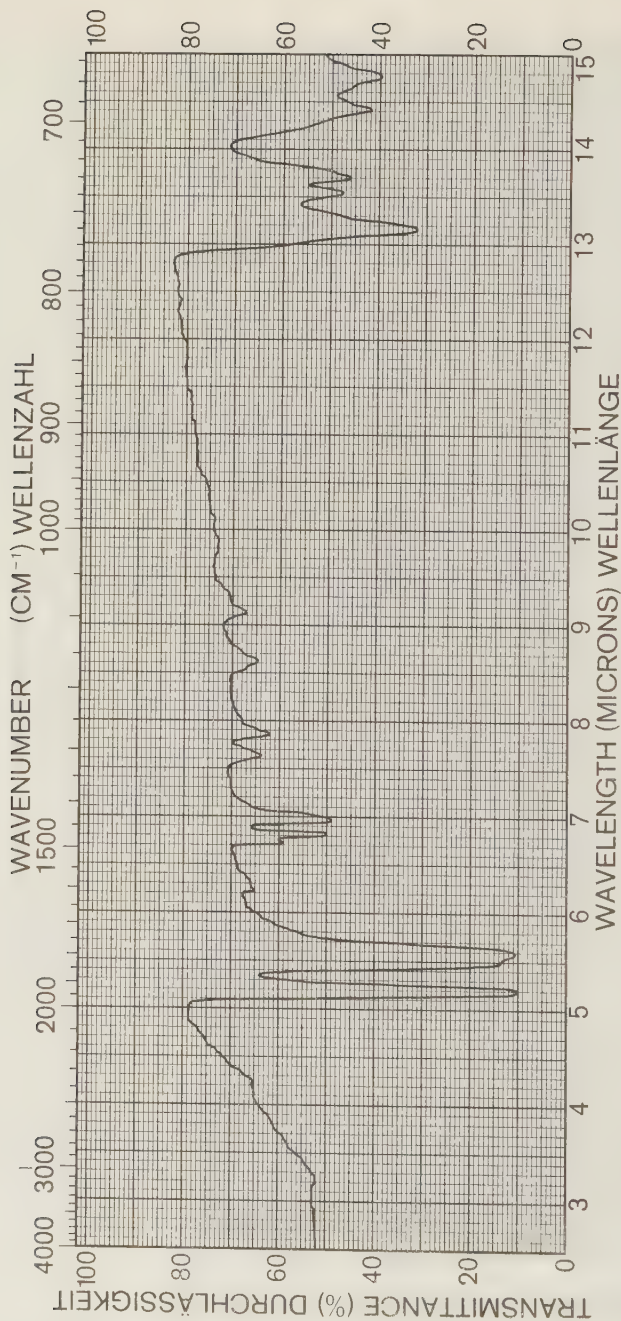


Abb. 3 Festkörper-IR-Spektrum (KBr) von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{-Bipy}]_2(\text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{-PPh}_2)_2$, aufgenommen im Bereich zwischen 4000 und 670 cm^{-1} mit einem Perkin-Elmer 317 Spektralphotometer

die vorwiegend den $\nu(\text{P-C}_6\text{H}_5)$ - und $\nu_3(\text{P-C}_6\text{H}_5)$ -Schwingungen⁴²⁾ zuzuordnen sind. Die langwelligen IR-Absorptionen der Verbindungen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{BipyL}$, $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PhenL}$, $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2\text{L}$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2\text{L}$ (L = mehrzählige P-Liganden) sind mit den möglichen Zuordnungen in den Tabellen 6 - 9 zusammengestellt. Neben den Ligandenabsorptionen treten im Bereich von 700 - 500 cm^{-1} bei den oben genannten Komplexen im wesentlichen 6 neue Banden auf, die den $\delta(\text{MoCO})$ -Deformationsschwingungen ($3 A' + 3 A''$) zugeordnet werden können. Wegen Kopplungen mit den frequenznahen $\nu(\text{MoC})$ -Valenzschwingungen gleicher Rasse können sie natürlich nicht als reine Deformationsschwingungen angesprochen werden. Gleiches gilt umgekehrt auch für die $\nu(\text{MoC})$. Bei der Bande um 680 cm^{-1} ist die Zuordnung zu einer $\delta(\text{MoCO})$ nicht sicher, da in unmittelbarer Nähe eine Ringdeformationsschwingung der Phenylringe ($\nu_2\text{R}$) auftritt, und eine Aufspaltung derselben nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann. Für die Komplexe $\text{cis-Mo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3$ ³⁷⁾ und $\text{cis-}(\pi\text{-Mesityl})\text{Mo}(\text{CO})_3$ ⁴¹⁾ (Punktgruppe C_{3v}) werden entsprechend der Theorie 3 $\delta(\text{MoCO})$ [$A_1 + 2 E$] bei ca. 620, 590 und 530 cm^{-1} beobachtet. Die Verbindungen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DL}$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2\text{L}$ sollten entsprechend der C_s -Symmetrie ihrer Koordinationspolyeder in diesen Bereichen 5 $\delta(\text{MoCO})$ -Banden ($3 A' + 2 A''$ gemäß den Übergängen: $A_1 \rightarrow A'$; $E \rightarrow A' + A''$) aufweisen. Außerdem sollte eine weitere $\delta(\text{MoCO})$ -Bande der Rasse A'' auftreten, die der IR-inaktiven $\delta(\text{MoCO})$ der Rasse A_2 in der Punktgruppe C_{3v} ent-

42) J. Goubeau und G. Wenzel, Z.phys.Chem. NF 45, 31 (1965).

TABELLE 6

IR-Absorptionen der Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{BipyL}$ im Bereich von 700 - 300 cm^{-1} (Suspensionen in Nujol)

Zuordnung	L: $\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2$	$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NEt}_2$
P-Lig. $\delta_2\text{R}$	698 st	693 st	698 m-st	698 m	697 sst	697 m
$\delta(\text{MoCO})$	676 m-st	678 m, b	689 sst	684 st	687 sst	684 s-m
Bipy	655 m-st	655 s-m	655 s-m	654 m	658 m	657 s-m
$\delta(\text{MoCO})$	644 m-st	640 s-m	644 m	645 s-m	648 s	646 s
P-Lig., Bipy; δR	624 m	620 s	623 m	623 s-m	619 s-m	623 s-m
$\delta(\text{MoCO})$	617 m	615 s-m	613 m	615 m	627 m	618 s-m
$\delta(\text{MoCO})$	607 m	608 s-m	609 m	605 s-m	610 s-m	604 s-m
$\delta(\text{MoCO})$	532 st	530 s-m	534 m-st	534 m	544 m-st	535 s-m
$\delta(\text{MoCO})$	525 st		526 st		535 s-m	
$\nu(\text{P-C}_6\text{H}_5)\text{-Bereich}$	508 m	518 m	510 st	520 m-st	520 m	520 m
		504 m			515 st	
$\nu(\text{MoC})$	494 st	493 s-m	493 m-st	495 s-m	492 m-st	494 s

P-Lig.		476 Sch] 471 s-m]	484 m	486 s 478 s	475 s-m	480 s
∅ (MoC)	478 m	457 s	475 s	460 ss	455 s	450 s-m
∅ ₃ (P-C ₆ H ₅)-Bereich	456 m-st	445 s	455 m-st	447 s-m	446 s-m	
	445 s	438 s		420 s-m	430 s-m	422 s
∅ (MoC)	419 m-st	410 s-m	421 m-st] 415 m-st]	417 s-m	415 m	410 s
P-Lig., Bipy; Y ₁ ^R		400 s	405 s	390 s	400 s	
∅ (PP)	387 m] 379 m]					
∅ (MoN)	361 s		360 s	360 s	373 s	367 s
P-Lig.		355 m	340 m			
∅ (MoN)	330 m	327 s		325 s		
	323 m					

Abkürzungen wie in Tabelle 4, Et = C₂H₅

TABELLE 7

IR-Absorptionen der Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PhenL}$ im Bereich von 700 - 300 cm^{-1} (Suspensionen in Nujol)

Zuordnung	L: $\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2$	$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NET}_2$	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}_2$
P-Lig. Y_2R	697 st	697 m-st	698 st	697 st	696 m	694 m
$\delta(\text{MoCO})$	680 st	681 Sch	689 sst	683 st	684 m	683 m
$\delta(\text{MoCO})$	648 m-st	647 m	648 m	653 m-st	648 s-m	651 m
P-Lig., Phen; δR	625 m	621 Sch	621 Sch	621 Sch	621 Sch	619 s
$\delta(\text{MoCO})$	618 m	615 m	618 m-st	616 m-st	618 s-m	625 m
$\delta(\text{MoCO})$	601 s-m	600 s-m	602 m	603 m	606 s	599 s-m
$\delta(\text{MoCO})$			557 s	557 s	561 s	556 s
$\delta(\text{MoCO})$	530 st	528 m-st	528 st	528 st	531 s-m	536 m
$\text{Y}(\text{P-C}_6\text{H}_5)\text{-Bereich}$	515 st, b	516 m-st	517 st	513 m-st	514 s	519 m
$\nu(\text{MoC})$	499 Sch	500 m	501 m	500 m	503 s	502 m
		496 m	494 Sch			
P-Lig.		475 s-m	480 s-m	478 s-m	480 s	480 Sch
$\nu(\text{MoC})$	475 Sch	452 s-m	469 s	459 s-m	453 s	477 m

ν_3 (P-C ₆ H ₅)-Bereich	459 s-m	453 m	451 s-m	448 s
	446 Sch	441 s	436 s	435 s
	420 m, b	430 s		
ν (MoC)	426 s-m 417 Sch	418 m-st	416 m	404 m
P-Lig., Phen; ν_1^R	407 s	390 s	400 s	
ν (PP)	399 m-st 390 Sch			
ν (MoN)	342 s-m	342 s, b	360 s	368 s
P-Lig.		329 m	318 s	350 s
ν (MoN)	325 m 317 Sch			

Abkürzungen wie in Tabelle 4, Et = C₂H₅

TABELLE 8

IR-Absorptionen der Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2\text{L}$ im Bereich von 700 - 300 cm^{-1} (Suspensionen in Nujol)

Zuordnung	L: $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$
P-Lig. $\chi_2\text{R}$	695 st	698 sst	698 m-st	697 m
$\delta(\text{MoCO})$	680 sst, b	685 sst	685 sst	680 m
Bipy	655 s-m	655 m	654 m-st	655 s-m
$\delta(\text{MoCO})$	642 s-m	644 m	644 m	645 s
P-Lig., Bipy; δR	622 Sch	621 m	622 m	
$\delta(\text{MoCO})$	618 m	618 m	615 m	620 s, b
$\delta(\text{MoCO})$	608 m	611 m	605	
$\delta(\text{MoCO})$	589 m		555 ss	
$\delta(\text{MoCO})$	532 m-st	528 m-st	533 m-st	535 m
$\chi(\text{P-C}_6\text{H}_5)\text{-Bereich}$	520 st, Sch	517 sst	519 st	520 Sch
	513 st			515 Sch
$\nu(\text{MoC})$	500 st		496 m	508 s-m
	491 st	493 m		495 s
P-Lig.	473 s-m	480 Sch	486 m	485 s
			476 s-m	475 s

$\nu(\text{MoC})$	459 m	456 m	460 s	
$\nu_3(\text{P-C}_6\text{H}_5)\text{-Bereich}$	444 s-m	446 m	450 m-st	455 s
	421 m	438 s		425 s-m
		424 Sch]		
$\nu(\text{MoC})$		416 m	418 m]	419 s-m
P-Lig., BiPy; $\nu_1\text{R}$	403 m	400 ss	415 m]	
	387 m	391 s-m		
$\nu(\text{MoN})$	360 s		362 s	365 s
P-Lig.		345 s-m		
$\nu(\text{MoN})$	331 s]	337 s	325 s-m	
	310 st]			

Abkürzungen wie Tabelle 4

TABELLE 9

IR-Absorptionen der Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2\text{L}$ im Bereich von 700 - 300 cm^{-1} (Suspensionen in Nujol)

Zuordnung	L: $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$
P-Lig. γ_2^R	698 m	699 st	695 m-st
$\delta(\text{MoCO})$	684 m	688 sst	680 st
$\delta(\text{MoCO})$	649 m	646 m-st	643 m
P-Lig., Phen; δR		620 Sch	623 Sch
$\delta(\text{MoCO})$	615 m, b	615 st	612 m
$\delta(\text{MoCO})$	600 Sch	601 m	602 m
$\delta(\text{MoCO})$		556 s-m	556 s-m
$\delta(\text{MoCO})$	528 m-st	526 st	530 st
$\gamma(\text{P-C}_6\text{H}_5)\text{-Bereich}$	505 m, Sch	514 st	521 Sch
			510 st
$\nu(\text{MoC})$	495 m-st	501 m-st	496 m
		494 m-st	
P-Lig.	480 s-m, Sch	480 m	478 s
$\nu(\text{MoC})$		468 s	468 s
$\nu_3(\text{P-C}_6\text{H}_5)\text{-Bereich}$	460 s, b	452 m	457 s-m
	445 ss	446 s	446 s
		433 s	432 s
			420 s
$\nu(\text{MoC})$		416 m-st	414 s-m
P-Lig., Phen; γ_1^R	405 s	402 s	400 s
		391 s	
$\nu(\text{MoN})$			360 s
$\nu(\text{MoN})$	321 s-m	326 m-st	305 s-m

Abkürzungen wie Tabelle 4

sprechen würde. Letztere wird der Bande bei 680 cm^{-1} , mit den oben dargelegten Einschränkungen, zugeordnet.

Im Bereich von $520 - 390\text{ cm}^{-1}$ treten neben den Ligandenbanden im allgemeinen 3 neue Banden auf, und zwar bei ca. 495, 460 und 415 cm^{-1} . Sie werden versuchsweise den $\nu(\text{MoC})$ -Valenzschwingungen zugeordnet. Eine eindeutige Zuordnung kann für die $\nu(\text{MoC})$ -Banden nicht getroffen werden, da die zwischen 520 und 390 cm^{-1} auftretenden Ligandenbanden $[\nu(\text{P-C}_6\text{H}_5)$ und $\nu_3(\text{P-C}_6\text{H}_5)]$ bei der Koordination der P-Liganden an Metalle vielfach aufspalten und um einige Wellenzahlen zu höheren Werten verschoben werden⁴³⁾. Unsicher ist insbesondere die Zuordnung für die Bande bei 415 cm^{-1} zu einer $\nu(\text{MoC})$, da die P-Liganden, Bipy und Phen alle eine Ringdeformationsschwingung der aromatischen Systeme ($\nu_1\text{R}$) mit schwacher bis mittlerer Intensität bei ca. 400 cm^{-1} aufweisen, diese jedoch in den Komplexen an gleicher Stelle mit ähnlicher Intensität nicht mehr beobachtet wird. Sie tritt möglicherweise nach 415 cm^{-1} verschoben auf.

Eine aufgespaltene Bande mittlerer bis starker Intensität, die jeweils nur in den Spektren der Verbindungen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}$ ($\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2$) und $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2)$ beobachtet wird, entspricht wahrscheinlich der (PP)-Valenzschwingung des koordinierten Tetraphenyldiphosphins. Die Zuordnung erscheint vernünftig, da für Tetraäthyldiphosphin und Tetrabutylidiphosphin

43) G.B. Deacon und J.H.S. Green, Chem. and Ind. 1965, 1031.

die $\nu(\text{PP})$ bei 424 bzw. 419 cm^{-1} gefunden wurden⁴⁴⁾. Die tiefere Lage der $\nu(\text{PP})$ -Bande des Tetraphenyldiphosphins folgt aus der vergleichsweise größeren Masse der Phenylgruppen, ihre relativ große Intensität dürfte in der einseitigen Koordination des $\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2$ an das Metall begründet sein.

Schließlich zeigen sämtliche Komplexe eine oder zwei Banden schwacher bis mittlerer Intensität bei etwa 360 und 330 cm^{-1} . Versuchsweise werden sie den $\nu(\text{MoN})$ -Valenzschwingungen zugeordnet. Da die N-Liganden Bipy und Phen gegenüber CO ein schwächeres π -Acceptorvermögen besitzen, ist zu erwarten, daß die (MoN) -Bindungen einen niedrigeren Bindungsgrad als die (MoC) -Bindungen aufweisen. Demgemäß sollten die $\nu(\text{MoN})$ -Banden unterhalb der $\nu(\text{MoC})$ -Absorptionen auftreten.

44) E. Steger und K. Stopperka, Chem.Ber. 94, 3029 (1961).

II. Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{-PPh}_2)$ mit $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{CN}$

Nachdem es gelungen war, die einkernigen Molybdänkomplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DL}$ (L = zweizähniges Diphosphin) mit einer koordinativ ungebundenen tertiären Phosphingruppe, und die zweikernigen, diphosphinverbrückten Molybdänverbindungen $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2\text{L}$ (L = zweizähniges Diphosphin) zu erhalten, sollte versucht werden, auch einen diphosphinverbrückten Komplex mit zwei verschiedenen Metallen der VI. Nebengruppe durch Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{-PPh}_2)$ mit $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{CN}$ darzustellen.

Bisher waren in der Literatur nur die heterodinuclearen Decacarbonylverbindungen des Chroms, Molybdäns und Wolframs bekannt⁴⁵⁾:



bei denen die $\text{M}(\text{CO})_5$ - und $\text{M}'(\text{CO})_5$ -Gruppen ebenfalls über Diphosphinliganden verknüpft sind.

Überraschender Weise gelangt man aber bei der Reaktion von $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{-PPh}_2)$ mit $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{CN}$ in Benzol bei den vorgegebenen Versuchsbedingungen (Einschlußrohr, Temperatur 50°C , Reaktionszeit 12 Stdn.) nicht zu dem erwarteten Komplex $\text{Bipy}(\text{OC})_3\text{Mo}-(\text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{-PPh}_2)\text{-Cr}(\text{CO})_5$, sondern zu den beiden Tetracarbonylverbindungen $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Bipy}$ und $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{-PPh}_2)$. Es muß somit bei dieser Umsetzung neben der Eli-

45) M. Brockhaus, F. Staudacher und H. Vahrenkamp, Chem.Ber.

11, 3716 (1972).

minierung des CH_3CN und der Wanderung des Diphosphins vom Molybdän zum Chrom gleichzeitig eine CO-Umlagerung vom Chrom zum Molybdän erfolgt sein.

Jedenfalls konnten die beiden Tetracarbonylkomplexe $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Bipy}$ und $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)$ IR-spektroskopisch eindeutig identifiziert werden (Tabelle 10). Die Übereinstimmung mit den Literaturdaten ist gut^{3,46,47)}.

TABELLE 10 $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen von $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Bipy}$ und $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{Diphos}^a$

Verbindung	Phase	$\nu(\text{CO})$				
$\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Bipy}$	KBr	2009 m-st	1920 m-st	1900 Sch	1872 st	1817 st
	CH_3CN	2017 m	1907 sst		1877 m-st	1834 st
	CHCl_3	2016 m	1912 sst		1878 st	1829 st
$\text{Cr}(\text{CO})_4\text{Diphos}^a$	KBr	2010 m-st	1916 Sch	1896 sst	1868 st	1852 st
	CHCl_3	2010 m-st	1919 st	1901 st	1883 st	
b						

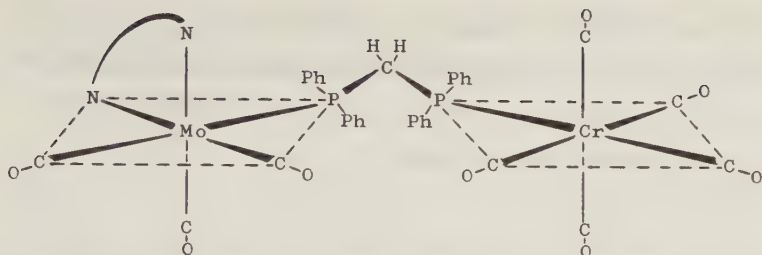
^aDiphos = $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$; b = breit

Es ist nicht ausgeschlossen, daß primär der erwartete Komplex unter Abspaltung des Acetonitrils entsteht:

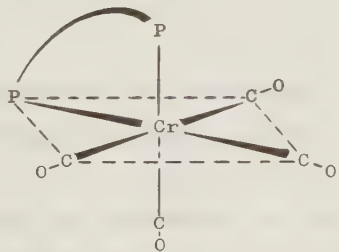
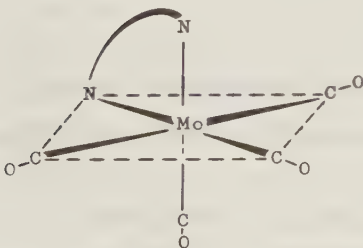
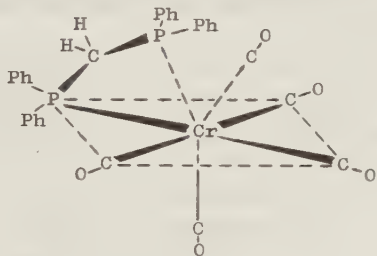
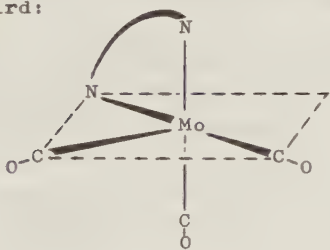
46) J. Chatt und H.R. Watson, J.chem.Soc. (London) 1961, 4980.

47) R.T. Jernigan, R.A. Brown und G.R. Dobson,

J.Coord.Chem. 1972, 47.



Als folgender Schritt erscheint die Bildung eines siebenfach koordinierten Chromkomplexes⁴⁸⁾ und des pentakoordinierten $\langle \text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy} \rangle$ wahrscheinlich, dessen freie Koordinationsstelle durch das eliminierte CO-Molekül des Chromkomplexes besetzt wird:



48) G.R. Dobson und A.J. Rettenmaier, *Inorg.chim.Acta* 6,
507 (1972),

und die darin aufgeführten Referenzen.

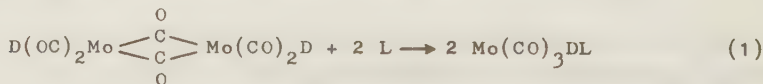
Es muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, ob es möglich ist, den wahrscheinlich intermediär entstehenden Komplex $\text{Bipy}(\text{OC})_3\text{Mo}-(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)-\text{Cr}(\text{CO})_5$ durch Änderung der Reaktionsbedingungen zu isolieren.

III. Neue gemischte ein- und zweikernige Tricarbonylkomplexe des Molybdäns mit verschiedenen zweizähligen N-Liganden

In Abschnitt I konnte gezeigt werden, daß die Darstellung der ein- und zweikernigen Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DL}$ bzw. $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2\text{L}$ ($\text{D} = \text{Bipy}, \text{Phen}$; $\text{L} = \text{mehrzähliger P-Ligand}$) durch Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ mit den entsprechenden P-Liganden verhältnismäßig leicht gelingt. In diesem Teil der Arbeit soll nun untersucht werden, ob die Reaktionen von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ gegenüber zweizähligen aromatischen und aliphatischen N-Liganden in der gleichen Weise ablaufen.

1. Darstellung und Eigenschaften der einkernigen Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DL}$ ($\text{D} = \text{Bipy}, \text{Phen}$; $\text{L} = \text{o-, m-, p-Phenylendiamin}$)

Bei den Reaktionen von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ ($\text{D} = \text{Bipy}, \text{Phen}$) mit einem Überschuß an aromatischen N-Liganden L ($\text{L} = \text{o-, m-, p-NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$) in Benzol erhält man nach Gleichung (1)



zwischen 20° und 30° C die in Tabelle 11 aufgeführten, violett-

ten, diamagnetischen und unter N_2 -Schutzgasatmosphäre wochenlang stabilen Verbindungen $Mo(CO)_3BipyL$ und $Mo(CO)_3PhenL$ in sehr guten Ausbeuten.

TABELLE 11

$Mo(CO)_3BipyL$	$Mo(CO)_3PhenL$
$Mo(CO)_3Bipy(o-NH_2-C_6H_4-NH_2)$	$Mo(CO)_3Phen(o-NH_2-C_6H_4-NH_2)$
$Mo(CO)_3Bipy(m-NH_2-C_6H_4-NH_2)$	$Mo(CO)_3Phen(m-NH_2-C_6H_4-NH_2)$
$Mo(CO)_3Bipy(p-NH_2-C_6H_4-NH_2)$	$Mo(CO)_3Phen(p-NH_2-C_6H_4-NH_2)$

Die Komplexe sind in Benzol und Petroläther unlöslich, lösen sich jedoch in CH_3CN und unter Zersetzung in CH_2Cl_2 .

Osmometrische Molekulargewichtsuntersuchungen in CH_3CN ergaben, daß in diesem Lösungsmittel die ursprünglichen Verbindungen nicht mehr vorliegen (siehe auch Diskussion der IR-Spektren). Statt der erwarteten Molekulargewichte $[Mo(CO)_3BipyL: 444.3; Mo(CO)_3PhenL: 468.3; L = o-, m-, p\text{-Phenylendi-amin}]$ findet man nämlich Werte $[Mo(CO)_3BipyL \text{ um } 200 \text{ und } Mo(CO)_3PhenL \text{ um } 215]$, die darauf hinweisen, daß ein Ligandenaustausch zwischen den Phenylendiaminen und CH_3CN stattgefunden hat und daß deshalb neben den Komplexen $Mo(CO)_3DL$ ($D = Bipy, Phen; L = CH_3CN$) auch die nunmehr ungebundenen Phenylendiamine mitgemessen werden.

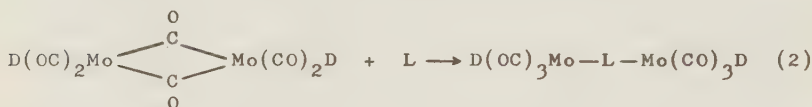
Aus diesen Gründen war eine Aufnahme von NMR-Spektren nicht möglich. Massenspektrometrische Untersuchungen scheiter-

ten daran, daß die Verbindungen nicht unzersetzt verdampfen. In allen Fällen wird nur die Fragmentierung der heterocyclischen Liganden erhalten.

2. Darstellung und Eigenschaften der zweikernigen Komplexe



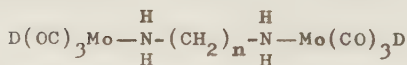
Setzt man $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ (D = Bipy, Phen) dagegen mit molaren Mengen der zweizähligen N-Liganden L $[\text{L} = \text{p-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2, \text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-NH}_2, n = 3-7]$ in Benzol bei etwas höheren Temperaturen (bis 50°C) um, so erhält man nach Gleichung (2)



die in Tabelle 12 aufgeführten, ebenfalls violetten, diamagnetischen und unter N_2 -Schutzgasatmosphäre beständigen Komplexe



und

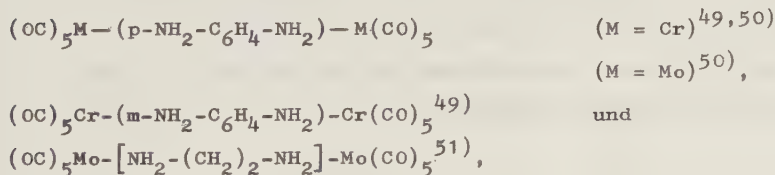


(D = Bipy, Phen; $n = 3-7$).

TABELLE 12

$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2\text{L}$	$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2\text{L}$
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2(\text{p-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)$	$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2(\text{p-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)$
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-NH}_2]$	$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-NH}_2]$
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-NH}_2]$	$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-NH}_2]$
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_5\text{-NH}_2]$	$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_5\text{-NH}_2]$
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_6\text{-NH}_2]$	$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_6\text{-NH}_2]$
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_7\text{-NH}_2]$	$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_7\text{-NH}_2]$

Diese zweikernigen gemischten Molybdänkomplexe entsprechen den schon vor Jahren dargestellten diaminverbrückten Decacarbonyl-Verbindungen der VI. Nebengruppe⁴⁹⁻⁵¹), nämlich



wenn man sich jeweils zwei endständige CO-Gruppen durch die N-Heterocyclus Bipy und Phen ersetzt denkt.

49) H. Behrens und J. Köhler, Z.anorg.allg.Chem. **300**, 51 (1959).

50) H. Behrens und W. Haag, Chem.Ber. **94**, 312 (1961).

51) H.D. Murdoch und R. Henzi, J.Organometal.Chem. **5**, 463 (1966).

Selbst bei höheren Temperaturen und längeren Reaktionszeiten gelingt es nicht, entsprechende zweikernige Komplexe auch mit $o\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ bzw. $m\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ als Brückenliganden zu erhalten. Vielmehr erfolgt bei molaren Ansätzen immer nur eine 50%-ige Umsetzung zu den einkernigen Verbindungen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DL}$ ($\text{D} = \text{Bipy}, \text{Phen}$; $\text{L} = o\text{-}, m\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$), während 50% $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ unumgesetzt bleiben. Sicherlich ist die sterische Lage der beiden NH_2 -Gruppen am Phenylen-Rest beim o - und m -Phenylendiamin dafür ausschlaggebend, daß eine Verbrückung der zwei $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}$ -Gruppen durch diese Liganden nicht erfolgen kann.

Während $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2(p\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2(p\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)$ in Benzol und Petroläther unlöslich, in CH_2Cl_2 unter langsamer Zersetzung löslich sind, lösen sich die zweikernigen, durch aliphatische Diamine verbrückten Komplexe in keinem der gebräuchlichen organischen Solventien.

Auch bei diesen Verbindungen war die Aufnahme von NMR- und Massenspektren nicht möglich.

3. Diskussion der IR-Spektren

Die wichtigsten IR-Absorptionen der Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DL}$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2\text{L}$ sind mit den möglichen Zuordnungen in den Tabellen 13 und 14 zusammengestellt. Die allgemein schwerlöslichen Verbindungen sind zum Teil in CH_2Cl_2 mäßig und in CH_3CN gut löslich. Wie schon erwähnt zersetzen sie sich jedoch in CH_2Cl_2 , so daß von derartigen Lösungen keine einwandfrei inter-

TABELLE 13

Charakteristische IR-Absorptionen der Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DL}$ (D = Bipy, Phen; L = einzähnig wirkende Phenylendi-amine; Absorptionen in cm^{-1})

L	Zuordnung	$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{BipyL}$				$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PhenL}$			
		Absorptionen	Rasse	Pseudosym.	Phase	Absorptionen	Rasse	Pseudosym.	Phase
$\text{o-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	$\nu(\text{NH}_2)$ frei	3450 s-m, b			KBr	3410 m			KBr
	$\nu(\text{NH}_2)$ koord.	3350 s-m				3320 m			
	$\nu(\text{CO})$	3290 s-m				3277 s-m			
		1910 m, Sch]				1909 st, Sch]			
		1894 sst				1895 sst			
		1776 sst] 1756 sst] ^b				1755 sst, b			
$\nu(\text{CO})$		1912 sst ^a	A ₁	C _{3v}	CH ₃ CN	1911 sst ^b	A ₁	C _{3v}	CH ₃ CN
		1794 st ^a	E			1793 st ^b	E		

TABELLE 13 Fortsetzung

L	Zuordnung	Mo(CO) ₃ BipyL				Mo(CO) ₃ PhenL			
		Absorptionen	Rasse	Pseudosym.	Phase	Absorptionen	Rasse	Pseudosym.	Phase
m-NH C ₆ H ₄ NH ₂	↗(NH ₂) frei	3452 m			KBr	3485 s-m			KBr
	↗(NH ₂) koordin.	3348 m				3390 s			
		3282 m				3537 m			
	↘(CO)	1906 m-st, Sch]				3250 s			
		1887 sst				1903 st, Sch]			
		1774 s, Sch]				1894 sst			
		1744 sst - b				1790 s, Sch]			
		1725 s, Sch]				1779 st - b			
		1911 sst ^a				1740 st			
↘(CO)		1795 st ^a				1911 sst ^b			
			A ₁ E	C _{3v}	CH ₃ CN	1793 st ^b	A ₁ E	C _{3v}	CH ₃ CN

TABELLE 14

Charakteristische IR-Absorptionen der Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2\text{L}$ (D = Bipy, Phen; L = verbrückend wirkende Diamine; Absorptionen in cm^{-1})

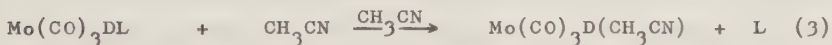
L	Zuordnung	$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2\text{L}$				$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2\text{L}$			
		Absorptionen	Rasse	Pseudosym.	Phase	Absorptionen	Rasse	Pseudosym.	Phase
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	$\nu(\text{NH}_2)$	3330 s-m			KBr	3340 s			KBr
		3280 s				3290 ss			
	$\nu(\text{CO})$	1895 st	A_1	$C_{3v} \rightarrow C_s$		1904 st	A_1	C_{3v}	
		1755 sst				1773 sst, b	E		
		1742 st, Sch	b						
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$	$\nu(\text{NH}_2)$	3330 s-m			KBr	3340 s-m			KBr
		3280 s-m				3290 s			
	$\nu(\text{CO})$	1892 sst	A_1	$C_{3v} \rightarrow C_s$		1896 sst	A_1	$C_{3v} \rightarrow C_s$	
		1778 st, Sch				1780 st, Sch			
		1763 sst	b			1763 st	b		
		1752 st, Sch				1741 st, Sch			

TABELLE 14 Fortsetzung

L	Zuordnung	[Mo(CO) ₃ Bipy] ₂ L				[Mo(CO) ₃ Phen] ₂ L			
		Absorptionen	Rasse	Pseudosym.	Phase	Absorptionen	Rasse	Pseudosym.	Phase
p-NH ₂ C ₆ H ₄ NH ₂	∨ (NH ₂)	3355 s-m			KBr	3340 s-m			KBr
		3292 s-m				3300 m			
	∨ (CO)	1893 sst	A'	C _s		1895 sst	A ₁	C _{3v} → C _s	
		1798 m-st	A' + A''			1775 st ^b	E		
		1744 sst				1725 Sch ^b			
	∨ (CO)	1911 m-st ^a	A ₁	C _{3v}	CH ₃ CN	1911 st ^b	A ₁	C _{3v}	CH ₃ CN
		1792 m ^a	E			1792 m-st ^b	E		

Abkürzungen wie in Tabelle 13. ^a ∨ (CO) des fac-Mo(CO)₃Bipy(CH₃CN), ^b ∨ (CO) des fac-Mo(CO)₃Phen(CH₃CN), siehe Text.

pretierbaren IR-Spektren erhalten werden konnten. Die im $\nu(\text{CO})$ -Bereich zusätzlich auftretenden Absorptionen legen die Vermutung nahe, daß in diesem Lösungsmittel unter anderem Komplexe mit cis-Mo(CO)_4 -Gruppen gebildet werden. Ebenfalls als Lösungsmittel wenig geeignet ist CH_3CN , da in ihm Austauschreaktionen stattfinden, ohne daß anfangs eine Farbänderung der Lösung erkennbar ist. Die IR-Spektren sämtlicher in CH_3CN gelösten Verbindungen (Tabellen 13 und 14) sind nämlich im $\nu(\text{CO})$ -Bereich gleich und innerhalb der Fehlergrenzen identisch mit denen der Komplexe $\text{Mo(CO)}_3\text{D(CH}_3\text{CN)}^{9,10}$ (D = Bipy, Phen; siehe auch Tabelle 13 unten). Diese IR-spektroskopischen Ergebnisse beweisen, daß sich die Verbindungen $\text{Mo(CO)}_3\text{DL}$ und $[\text{Mo(CO)}_3\text{D}]_2\text{L}$ mit Acetonitril quantitativ unter Eliminierung der Diamine L gemäß Gleichung (3) und (4) umsetzen:



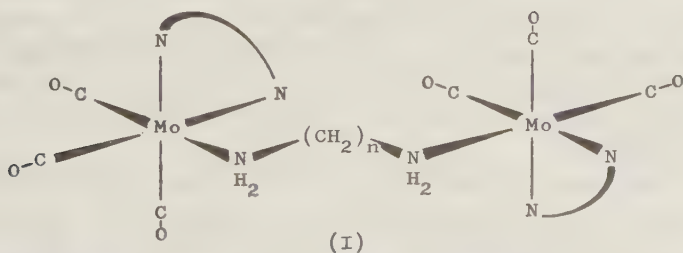
Molekulargewichtsuntersuchungen bei derartigen Lösungen bestätigen diesen Sachverhalt. Hinweise für eine weitergehende Substitution unter Eliminierung der zweizähligen N-Liganden D und Bildung des Komplexes $\text{Mo(CO)}_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ [$\nu(\text{CO})$: 1915 st (A_1), 1783 st (E), C_{3v}] finden sich in den IR-Spektren nicht.

Obwohl die Verbindungen $\text{Mo(CO)}_3\text{D(CH}_3\text{CN)}$ eine C_s -Molekülsymmetrie besitzen und demgemäß 3 $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen (2 $A' + A''$) zeigen sollten, beobachtet man entsprechend einer lokalen

C_{3v} -Symmetrie der $Mo(CO)_3$ -Einheit nur 2 intensive $\nu(CO)$ -Banden bei $1911 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ (A_1) und $1793 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ (E). Houk und Dobson^{10,24)} erklären das Ausbleiben einer Aufspaltung der längerwelligen E-Bande in 2 Absorptionen ($A' + A''$ bei C_s) dahingehend, daß die Donor- und Acceptoreigenschaften der N-Liganden Bipy, Phen und CH_3CN praktisch gleich sind, d.h. die $Mo(CO)_3$ -Gruppe verhält sich so, als ob ein $fac-Mo(CO)_3(N)_3$ - und nicht ein $fac-Mo(CO)_3(N)_2N'$ -Koordinationspolyeder vorliegen würde. Das Symmetrieverhalten der $Mo(CO)_3$ -Einheit wird also vorwiegend durch die Art der (Mo-N)-Bindungen und weniger bzw. nicht durch die unterschiedliche Geometrie der N-Liganden beeinflußt. Die Gleichartigkeit der (Mo-N)-Bindungen in $Mo(CO)_3D(CH_3CN)$ erklärt auch, daß die Substitutionsreaktionen (3) und (4) auf der Stufe von $Mo(CO)_3D(CH_3CN)$ stehen bleiben und lediglich die schwächer gebundenen Diamine L in $Mo(CO)_3DL$ und $[Mo(CO)_3D]_2L$ durch CH_3CN ersetzt werden. Wegen der leichten Zersetzlichkeit dieser Komplexe in CH_2Cl_2 und den in CH_3CN stattfindenden Austauschreaktionen wurden ihre IR-Spektren in Form von KBr-Preßlingen aufgenommen.

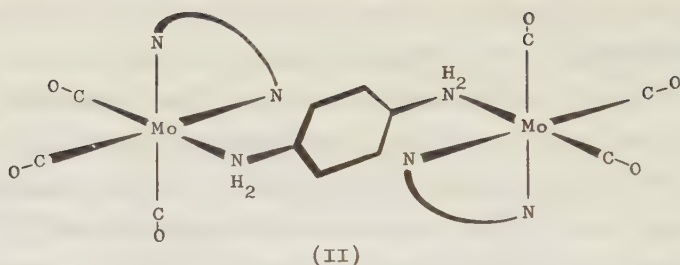
Während die IR-Spektren der Verbindungen $Mo(CO)_3DL$ (Tabelle 13) speziell im Bereich der (CO)-Valenzschwingungen einige Besonderheiten aufweisen, sind die der diaminverbrückten Komplexe $[Mo(CO)_3D]_2L$ (Tabelle 14) relativ einfach und eindeutig interpretierbar. Letztere zeigen im wesentlichen 2 intensive $\nu(CO)$ -Banden bei ca. 1895 und 1760 cm^{-1} , von denen die längerwellige Absorption sehr breit und vielfach in Schultern oder 2 einzelne Banden aufgespalten ist. Bandenintensitäten

und -konturen beweisen, daß die 3 CO-Gruppen in den beiden oktaedrischen $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{N})_2\text{N}'$ -Koordinationspolyedern der $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2\text{L}$ -Verbindungen eine faciale (fac) Anordnung, entsprechend einer lokalen C_{3v} -Pseudosymmetrie einnehmen und daß die kürzerwellige Bande der Rasse A_1 und die längerwellige, breite Absorption der Rasse E zuzuordnen sind^{10,24,27}). Aus der Aufspaltung der E-Bande folgt, daß die C_{3v} -Symmetrie vielfach nach C_s ($\text{E} \rightarrow \text{A}' + \text{A}''$) erniedrigt ist. Diese Symmetrierniedrigung kann ihre Ursache sowohl in den unterschiedlichen Donor- und Acceptoreigenschaften der N-Liganden D und L haben¹⁰) als auch in der unterschiedlichen Struktur der beiden Ligandentypen begründet sein. Weiterhin kann eine Aufspaltung der E-Bande durch Kristalleffekte nicht ausgeschlossen werden. Die (NH)-Valenzabsorptionen finden sich in den Erwartungsbereichen für koordinierte NH_2 -Gruppen⁵²), so daß eine zweizählige Wirkungsweise der Liganden L sicher gestellt ist. Kopplungen⁵³) scheinen zwischen den einzelnen Koordinationspolyedern nicht zu bestehen. Insgesamt werden für die Komplexe vom Typ $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2\text{L}$ die Strukturen (I) und (II) vorgeschlagen.



52) K. Nakamoto, Infrared Spektren of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley, New York, 1970, S. 150.

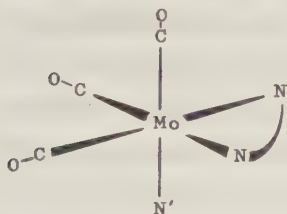
53) H. Behrens, W. Topf und J. Ellermann, J. Organometal. Chem. (1973), im Erscheinen.



Die IR-Spektren der Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DL}$ unterscheiden sich sehr deutlich von denen der Verbindungen $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2\text{L}$ im Bereich der (NH)-Valenzschwingungen. Hier beobachtet man für erstere jeweils noch zusätzlich eine Bande schwacher bis mittlerer Intensität zwischen $3485 - 3410 \text{ cm}^{-1}$. Sie kann zweifelsfrei den (NH)-Valenzschwingungen nicht metallkoordinierter NH_2 -Gruppen zugeordnet werden⁵²⁾. Daraus folgt, daß die Liganden L in allen Fällen als einzähnige Donatoren fungieren. In diesem Zusammenhang erscheint es bemerkenswert, daß die IR-Spektren der nicht komplexgebundenen o-, m- und p-Phenylendiamine keine $\nu(\text{NH})$ -Banden oberhalb 3400 cm^{-1} aufweisen, da sie im kristallinen Zustand über Wasserstoffbrücken assoziiert sind. Sie zeigen im wesentlichen 3 charakteristische Absorptionen bei 3390 (m) , 3300 (m) und $3200 \text{ (m, b)} \text{ cm}^{-1}$, wobei letztere allgemein verbreitert auftritt.

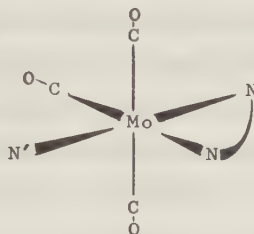
Die Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DL}$ lassen sich auf Grund der Absorptionen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich in 2 Gruppen unterteilen. Die eine Gruppe umfaßt die Verbindungen mit L = o- und m-Phenylendiamin, die andere jene mit L = p-Phenylendiamin. Letztere besitzen im Bereich der (CO)-Valenzschwingungen 3 intensitätsstarke Banden

entsprechend einer C_s -Symmetrie der oktaedrischen $Mo(CO)_3(N)_2N'$ -Koordinationspolyeder. Für diese sind 2 Strukturmöglichkeiten mit facialer (III) und meridionaler (IV) Anordnung der CO-Gruppen zu diskutieren:



C_s , fac

(III)



C_s , mer

(IV)

Nach der Methode der oszillierenden Dipole^{36,37)} sind für das fac-Isomere drei starke $\nu(CO)$ -Absorptionen und für das mer-Isomere eine schwache kürzerwellige⁵⁴⁾ und zwei starke längerwellige $\nu(CO)$ -Banden zu erwarten. Die p-Phenylendiamin-Komplexe $Mo(CO)_3DL$ ($D = \text{Bipy, Phen}$; $L = p-NH_2-C_6H_4-NH_2$) besitzen demgemäß eine fac- $Mo(CO)_3(N)_2N'$ -Struktur (III).

Wie R. Poilblanc und M. Bigorgne⁵⁵⁾ an Verbindungen vom Typ mer- $Mo(CO)_3(PR_3)_3$ und fac- $Mo(CO)_3(PR_3)_3$ ($R = \text{organischer Rest}$) nachweisen konnten, kann man das Vorliegen beider Isomere in einem Gemisch am besten daran erkennen, daß die schwache,

54) D.M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, Edward Arnold (Publishers), London, 1967, S. 101.

55) R. Poilblanc und M. Bigorgne, Bull.Soc.Chim.France 1962, 1301.

kurzwelligste $\nu(\text{CO})$ -Absorption des mer-Isomeren um etwa 15 - 20 Wellenzahlen oberhalb der kurzwelligsten starken $\nu(\text{CO})$ -Bande des fac-Isomeren erscheint. Die 2 weiteren längerwelligeren (CO) -Valenzschwingungsbanden beider Isomere erscheinen im gleichen Bereich und können unter Umständen zusammenfallen^{55,56}). Bei den Komplexen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DL}$ ($\text{D} = \text{Bipy}, \text{Phen}; \text{L} = \text{o- und m-Phenylendiamin}$) liegen vermutlich analoge Verhältnisse vor, so daß anzunehmen ist, daß diese Verbindungen als Gemische von fac- und mer-Isomeren anfallen (Tabelle 13). Möglicherweise begünstigen die ortho- und meta-ständigen NH_2 -Gruppen der Phenylendiamine die Bildung von mer-Isomeren. Die als Schulter auftretende $\nu(\text{CO})$ -Absorption bei ca. 1906 cm^{-1} wäre dann der kurzwelligsten $\nu(\text{CO})$ (A') des mer-Isomeren zuzuordnen, während die sehr intensitätsstarke Bande bei ca. 1890 cm^{-1} der kurzwelligsten $\nu(\text{CO})$ (A') des fac-Isomeren entsprechen würde (vgl. Tabelle 14). Da die Absorption bei 1906 cm^{-1} als Schulter einer sehr intensiven Bande auftritt, ist eine Aussage über die eigentliche Intensität dieser Absorption nicht möglich. Es wäre denkbar, daß diese Bande nur eine geringe Intensität besitzt. Die langwelligeren $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen dieser o- und m-Phenylendiamin-Komplexe sind allgemein sehr stark und breit, so daß sich Absorptionen des mer-Isomeren darunter verbergen können oder in ihnen enthalten sind.

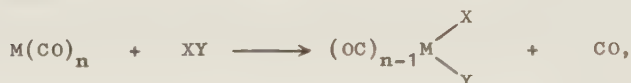
Abschließend sei noch bemerkt, daß Betrachtungen an

56) D.M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, Edward Arnold (Publishers), London, 1967, S. 141.

Stereomodellen ergeben haben, daß intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den freien NH_2 -Gruppen des o- bzw. m-Phenylendiamins und benachbarter CO-Gruppen ausgebildet werden können und hierin möglicherweise die Aufspaltung der $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1890 cm^{-1} ebenfalls begründet sein kann. Beim p-Phenylendiamin sind solche intramolekularen Wechselwirkungen nicht möglich. Allerdings finden sich in den IR-Spektren der oben genannten Komplexe keine eindeutigen Hinweise für das Vorliegen von Wasserstoffbrücken.

IV. Umsetzungen von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ (D = Bipy, Phen) mit SnCl_4 , Ph_3SnCl , SiCl_4 und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$

Eine der wichtigsten Reaktionen in der Komplexchemie der Metallcarbonyle zur Erhöhung der Koordinationszahl des Zentralatoms ist die oxidative Eliminierung. Allgemein versteht man darunter die Abspaltung einer CO-Gruppe aus einem Carbonyl-Komplex durch zwei univalente Liganden⁵⁷⁾,

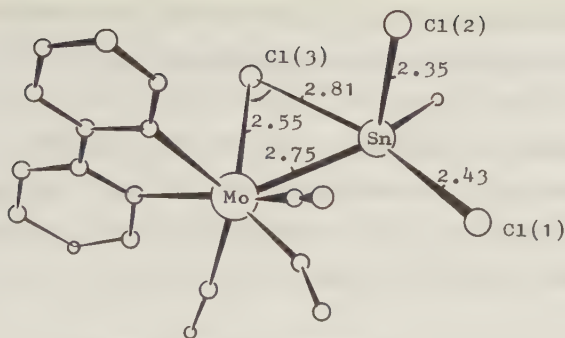


wobei die Koordinationszahl des Metalls um eine und die formale Oxidationsstufe um zwei Einheiten zunehmen.

So konnten R. Kummer und W.A.G. Graham⁵⁸⁾ siebenfach-koordinierte Komplexe des Typs $\text{D}(\text{OC})_3\text{MXM}'\text{X}_{3-n}\text{R}_n$ (M = Mo, W; M' = Ge, Sn; D = Bipy, Phen; X = Cl, Br, J und R = CH₃, C₂H₅, C₄H₉, Ph) durch Umsetzung von $\text{M}(\text{CO})_4\text{D}$ mit $\text{M}'\text{X}_{4-n}\text{R}_n$ erhalten, in denen auf Grund einer Röntgenstrukturanalyse neben einer Metall-Chlor-Metall-Brückenbindung auch eine Metall-Metall-Bindung zwischen Elementen der VI. Nebengruppe und den Metallen der IV. Hauptgruppe vorliegt (Abb. 4):

57) J. Lewis und S.B. Wild, J.chem.Soc. (London) A 1966, 69.

58) R. Kummer und W.A.G. Graham, Inorg.Chem. 7, 310 (1968).



$$\angle (\text{MoClSn}) = 62^\circ$$

Abb. 4 Struktur des $\text{Bipy}(\text{OC})_3\text{MoClSn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ ⁵⁹⁾.
(Abstände in Å)

Als Struktur für siebenfach-koordinierte Verbindungen gibt es eine große Zahl von Möglichkeiten⁶⁰⁾. Eine davon ist die pentagonale Bipyramide, die ursprünglich für $\text{Diars}(\text{OC})_3\text{MoJ}_2$ [$\text{Diars} = o\text{-(CH}_3)_2\text{As-C}_6\text{H}_4\text{-As(CH}_3)_2$] vorgeschlagen wurde⁶¹⁾.

Auf Grund von IR- und NMR-Untersuchungen stellten R. Kummer und W.A.G. Graham⁵⁸⁾ jedoch fest, daß die Komplexe $\text{D}(\text{OC})_3\text{MoClSnCl}_{3-n}\text{R}_n$ ($\text{D} = \text{Bipy, Phen; R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{Ph; } n = 1, 2$) tatsächlich in zwei verschiedenen Isomeren eines siebenfach-koordinierten Systems vorliegen.

59) M. Elder, W.A.G. Graham, D. Hall und R. Kummer,
J. Amer. chem. Soc. **90**, 2189 (1968).

60) E.L. Mutterties und C.M. Wright, *Quart. Rev.* **21**, 109 (1967).

61) H.L. Nigam, R.S. Nyholm und M.H.B. Stiddard,
J. chem. Soc. (London) **1960**, 1806.

Es erschien nun der Versuch interessant, die dimeren Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ ($\text{D} = \text{Bipy}, \text{Phen}$) mit SnCl_4 , Ph_3SnCl , SiCl_4 und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ umzusetzen, um die bereits beschriebenen Verbindungen $\text{Bipy}(\text{OC})_3\text{MoClSnCl}_3$ und $\text{Phen}(\text{OC})_3\text{MoClSnCl}_3$ ⁵⁸⁾, sowie die noch nicht bekannten Komplexe $\text{D}(\text{OC})_3\text{MoClSnPh}_3$, $\text{D}(\text{OC})_3\text{MoClSiCl}_3$ und $\text{D}(\text{OC})_3\text{MoClSi}(\text{CH}_3)_3$ ($\text{D} = \text{Bipy}, \text{Phen}$) auf diesem Wege darzustellen.

1. Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen

$\text{D}(\text{OC})_3\text{MoClSnCl}_3$ ($\text{D} = \text{Bipy}, \text{Phen}$)

Bei den Reaktionen von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ ($\text{D} = \text{Bipy}, \text{Phen}$) mit SnCl_4 in Benzol erhält man die siebenfach-koordinierten Molybdänkomplexe $\text{Bipy}(\text{OC})_3\text{MoClSnCl}_3$ und $\text{Phen}(\text{OC})_3\text{MoClSnCl}_3$ in sehr guten Ausbeuten. Die beiden dunkelorangefarbenen Verbindungen lösen sich in CH_2Cl_2 schlechter, als es die genannten Autoren angegeben haben. Deshalb müssen die IR-Spektren in CH_3CN aufgenommen werden, da die Komplexe hierin gut löslich sind.

Wie bei der Diskussion der IR-Spektren noch gezeigt wird, liegen bei den erhaltenen Verbindungen ebenfalls Gemische von jeweils zwei Isomeren vor, die jedoch nicht getrennt und einzeln isoliert werden können.

Die Reaktionen von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ ($\text{D} = \text{Bipy}, \text{Phen}$) mit Ph_3SnCl , SiCl_4 und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ führen in keinem der Fälle zu den erwarteten Komplexen. Erfolgen die Umsetzungen bei Raumtemperatur, so erhält man die Ausgangsverbindungen zurück,

während bei 50 - 80° C und 14-tägiger Reaktionszeit Zersetzungsprodukte entstehen, die nicht identifiziert werden konnten.

Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch R. Kummer und W.A.G. Graham⁵⁸⁾, denen es ebenfalls nicht gelang, den Sn- und Ge-Komplexen $D(OC)_3MoClM'Cl_3$ ($M = Mo, W; M' = Sn, Ge; D = Bipy, Phen$) entsprechende Silicium-Verbindungen darzustellen.

2. Diskussion der IR-Spektren

Die in Tabelle 15 aufgeführten $\nu(CO)$ -Valenzschwingungen der beiden siebenfach-koordinierten Komplexe $Bipy(OC)_3MoClSnCl_3$ und $Phen(OC)_3MoClSnCl_3$ stimmen gut mit den von R. Kummer und W.A.G. Graham⁵⁸⁾ angegebenen Daten überein. Wegen der schlechten Löslichkeit der Verbindungen in CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ mußten die Spektren jedoch in CH_3CN aufgenommen werden.

TABELLE 15 $\nu(CO)$ -Absorptionen der Komplexe $D(OC)_3MoClSnCl_3$
(D = Bipy, Phen)

Verbindung	Phase	$\nu(CO)$				
$Bipy(OC)_3MoClSnCl_3$	KBr	2018 st	1930 m	1885 sst		
	CH_3CN	2042 s	2032 st	1975 m, Sch	1951 Sch	1924 m
		b				
		I_1	II_1	I_2	II_2	$I_3 + II_3$
$Phen(OC)_3MoClSnCl_3$	KBr	2038 st	1957 m	1917 sst		
	CH_3CN	2042 s, Sch	2033 st	1976 s, Sch	1953 Sch	1921 m
		b				
		I_1	II_1	I_2	II_2	$I_3 + II_3$

$I_1, I_2, I_3 = \nu(\text{CO})$ -Banden der Isomere I; $II_1, II_2, II_3 = \nu(\text{CO})$ -Banden der Isomere II; b = breit.

Die große Anzahl von Banden wird von den oben genannten Autoren auf die Anwesenheit von zwei Konfigurationsisomeren zurückgeführt. Röntgenstrukturanalysen einiger analoger Verbindungen^{59,62,63}) zeigten, daß diese Isomeren entweder als "capped trigonal prism" (Abb. 5) oder als "capped octahedron" (Abb. 6)⁶⁰) vorliegen.

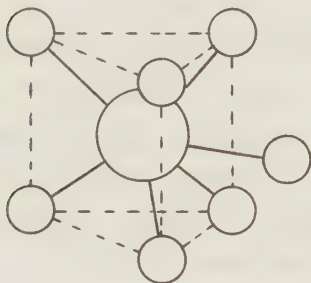


Abb. 5 C_{2v}

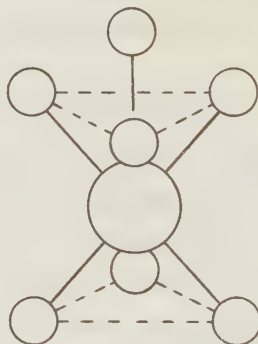


Abb. 6 C_{3v}

Vor kurzem konnten M.N. Memering und G.R. Dobson⁶⁴) bei dem siebenfach-koordinierten Komplex $\text{Bipy}(\text{OC})_3\text{W}(\text{J})(\text{CN})$ die beiden Isomere trennen. Ein Vergleich der IR-Spektren der zwei Isomere mit abgeschlossenen Röntgenstrukturanalysen ergab für das Isomere I die Struktur eines "capped trigonal prism" (Abb. 5) und für das Isomere II die eines "capped octahedron" (Abb. 6).

62) M. Elder und D. Hall, Inorg.Chem. 8, 1268 (1969).

63) M. Elder und D. Hall, Inorg.Chem. 8, 1273 (1969).

64) M.N. Memering und G.R. Dobson, J.inorg.nuclear Chem. 35, 665 (1973).

V. Umsetzungen von $C_7H_8Mo(CO)_3$ mit aliphatischen und aromatischen Diaminen, sowie dem 2-NH₂-Pyridin

Wie bereits beschrieben, konnten H. Behrens, E. Lindner und G. Lehnert⁹⁾ durch Umsetzung von $C_7H_8M(CO)_3$ ($M = Mo, W$) mit den N-Heterocyclen Bipy und Phen in unpolaren Lösungsmitteln die CO-verbrückten, zweikernigen Komplexe $[M(CO)_3D]_2$ ($M = Mo, W$; $D = Bipy, Phen$) und in polaren Lösungsmitteln die einkernigen Verbindungen $M(CO)_3DL$ ($M = Mo, W$; $D = Bipy, Phen$; $L =$ polares Lösungsmittel) darstellen.

Bei dem Versuch, die N-Heterocyclen Bipy und Phen, die relativ gute π -Acceptoreigenschaften haben, durch Äthylendiamin (En), das keine π -Bahnfunktionen besitzt und daher nicht zur Rückbindung befähigt ist, zu ersetzen, erhielt G. Lehnert²⁰⁾ bei der Reaktion von $C_7H_8Mo(CO)_3$ mit En in Methanol nicht das dem $Mo(CO)_3D(CH_3OH)$ ($D = Bipy, Phen$) analoge $Mo(CO)_3En(CH_3OH)$, sondern den bereits von W. Hieber, K. Englert und K. Rieger⁶⁵⁾ beschriebenen dreifach En-verbrückten, diamagnetischen Komplex $(OC)_3Mo(En)_3Mo(CO)_3$, der praktisch in allen Solventien unlöslich ist:



Während die genannten Autoren⁶⁵⁾ das blaßgelbe $[Mo(CO)_3]_2(En)_3$ durch Umsetzung von $Mo(CO)_6$ mit En in Pyridin bzw. $K_3[Mo(CO)_6(OH)_3]$ mit Äthylendiaminhydrat erhielten, für das sie

65) W. Hieber, K. Englert und K. Rieger, Z.anorg.allg.Chem. 300, 295 (1959).

die in Abb. 7 gezeigte Struktur vorschlugen, konnten H. Werner und E. Prinz⁶⁶⁾ bei der Reaktion von $\text{nor-C}_7\text{H}_8\text{Mo(CO)}_4$ mit En in Benzol einen ebenfalls gelben, aber löslichen Komplex der gleichen Zusammensetzung darstellen, der im Gegensatz zu der dreifach En-verbrückten, unlöslichen Verbindung nur eine $\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_2\text{-}$ - NH_2 -Verknüpfung enthält (Abb. 8):

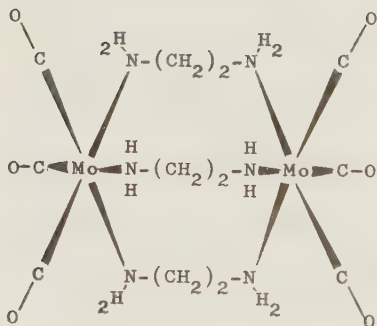


Abb. 7

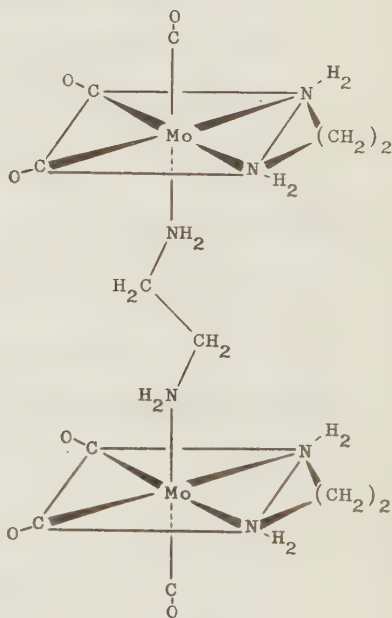


Abb. 8

66) H. Werner und E. Prinz, Chem.Ber. 100, 265 (1967).

Die in Abb. 8 vorgeschlagene Struktur würde den diamin-verbrückten, zweikernigen Komplexen $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2\text{L}$ (D = Bipy, Phen; L = zweizähniges Diamin) entsprechen, wenn man sich die beiden äquatorial gebundenen Diamine durch Bipy bzw. Phen ersetzt denkt.

1. Darstellung und Eigenschaften der zweikernigen Molybdänkomplexe $(\text{OC})_3\text{Mo}(\text{L})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ (L = aliphatische Diamine, o- und p-Phenylendiamin)

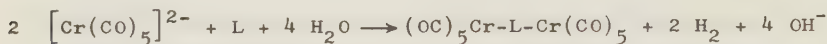
In diesem Zusammenhang wurden die höheren Homologen des Äthylendiamins der Zusammensetzung $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ (n = 3-7) mit $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ in Methanol umgesetzt, wobei nach kurzer Zeit unter Eliminierung des Olefins und Aufhellung der Reaktionslösung die fahlgelben, dreifach verbrückten, dimeren Molybdänverbindungen $(\text{OC})_3\text{Mo}(\text{L})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ (L = $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$; n = 3-7) ausfallen, die eine dem $(\text{OC})_3\text{Mo}(\text{En})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ analoge Struktur besitzen.

Die diamagnetischen Komplexe sind in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und unter N_2 -Schutzgasatmosphäre über Monate haltbar. Da sie sich zwischen 150° und 350° C, ohne zu schmelzen oder zu sublimieren, zersetzen, ist die Aufnahme von Massenspektren nicht möglich.

Schließlich wurden weitere Versuche auch mit aromatischen Diaminen durchgeführt, über deren komplexchemisches Verhalten gegenüber Carbonylverbindungen der VI. Nebengruppe nur wenig

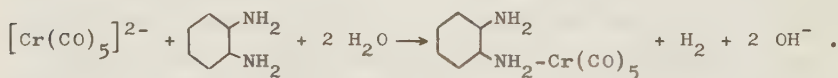
bekannt ist.

H. Behrens und J. Köhler⁴⁹⁾ erhielten bei der Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ mit wäßrigen Lösungen von m- und p-Phenylendiamin unter Wasserstoffentwicklung Pentacarbonyl-amin-chrom(0)-derivate, die sich als echte Substitutionsprodukte des $\text{Cr}(\text{CO})_6$ erwiesen:



(L = m-, p-Phenylendiamin).

Während m- und p-Phenylendiamin zwei $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppen zu binden vermögen, erhält man im Falle des o-Phenylendiamins auch bei entsprechender Änderung der Molverhältnisse stets den einkernigen Komplex:



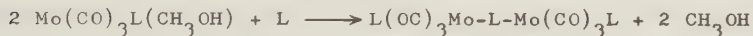
Bringt man nun $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ mit o- oder p-Phenylendiamin im Molverhältnis 2:3 in Methanol zur Umsetzung, so fällt nach dem vorsichtigen Abdampfen des Lösungsmittels im Hochvakuum ein hellgelber, in CH_3OH und CH_3CN schwer-, in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ unlöslicher Niederschlag aus, dem auf Grund von Analyse und IR-Spektrum die Zusammensetzung $(\text{OC})_3\text{Mo}(\text{Phenylendiamin})_2\text{Mo}(\text{CO})_3$ zukommt. Sowohl beim o- als auch beim p-Phenylendiaminkomplex liegt die gleiche Verknüpfung der beiden $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Gruppen vor, wie sie bereits bei der Äthylendiaminverbindung beschrieben ist.

Ob bei dieser Reaktion, wie mit Bipy und Phen, primär Lösungsmittelkomplexe entstehen, läßt sich nicht entscheiden, da bei der Einengung der Reaktionslösung immer die diaminverbrückten Verbindungen ausfallen.

Nimmt man an, daß in den Lösungsmittelkomplexen das aromatische Diamin zweizählig im Sinne der Gleichung

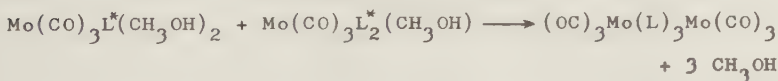


wirkt, so würde man nach



mäßig lösliche, durch ein Diamin verbrückte Verbindungen erhalten, deren Struktur in Abb. 8 gezeigt wurde.

Auf Grund der schlechten Löslichkeit muß man jedoch annehmen, daß dreifach diaminverbrückte Komplexe (Abb. 7) im Sinne folgender Gleichungen entstehen:



(L^* = einzählig wirkendes o- bzw. p-Phenylendiamin).

Versuche, die entsprechende Verbindung mit m-Phenylendiamin darzustellen, gelingen nicht, da wahrscheinlich durch die sterische Anordnung der beiden NH_2 -Gruppen am aromatischen Ring eine Verbrückung der $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Reste verhindert wird.

2. Darstellung und Eigenschaften von $\text{Mo}(\text{CO})_3(2\text{-NH}_2\text{-Pyridin})_2$

Als weitere zweizählige N-Liganden für die Umsetzung mit $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ kommen schließlich noch die Amino-pyridine in Frage, die bereits früher von W. Strohmeier und G. Schönauer⁶⁷⁾ bei verschiedenen photochemischen Reaktionen mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ verwendet wurden. Dabei zeigte sich, daß 4-Amino-Pyridin stets als einzähliger Ligand fungiert.

Auf Grund dieser Ergebnisse war anzunehmen, daß bei der Umsetzung von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ mit 2-Amino-Pyridin die entsprechende einkernige Verbindung $\text{Mo}(\text{CO})_3(2\text{-NH}_2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_3$ entsteht.

Überraschender Weise ist das aber nicht der Fall. In dem nach einigen Stunden aus Benzol ausfallenden Komplex der Zusammensetzung $\text{Mo}(\text{CO})_3(2\text{-NH}_2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2$ wirkt, wie aus Abb. 9 hervorgeht, das eine Molekül des N-Liganden zweizählig, das zweite dagegen nur einzählig.

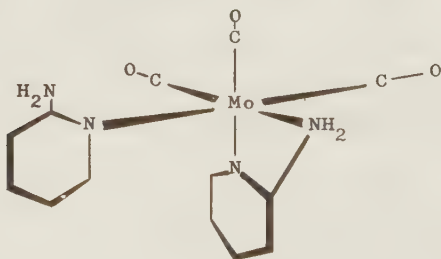


Abb. 9

Aus dem IR-Spektrum ist nämlich zu ersehen, daß das ein-

67) W. Strohmeier und G. Schönauer, Chem.Ber. 95, 1767 (1962).

zählig fungierende 2-NH₂-Pyridin über den Pyridinstickstoff des aromatischen Kerns an das Molybdän koordiniert ist. Die gelb- bis ockerfarbene Verbindung ist in Benzol und Petrol-äther unlöslich, in Acetonitril schlecht löslich und unter N₂-Schutzgasatmosphäre einige Wochen haltbar. Sie zersetzt sich oberhalb 140° C, im Hochvakuum schon ab 80° C. Die Aufnahme eines Massenspektrums ist auch hier nicht möglich.

3. Diskussion der IR-Spektren

Die in Tabelle 16 aufgeführten Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung (OC)₃Mo(L)₃Mo(CO)₃ (L = NH₂-(CH₂)_n-NH₂ mit n = 3-7, o- und p-Phenylendiamin) zeigen im Feststoff-IR-Spektrum (KBr) im Bereich endständiger CO-Gruppen je drei intensive Absorptionen (cis-Konfiguration). Dies kann auf eine gestörte C_{3v}-Lokalsymmetrie der Mo(CO)₃-Gruppierung zurückgeführt werden.

Obwohl sich die IR-Spektren von (OC)₃Mo(o-Phenylendiamin)₃Mo(CO)₃ und (OC)₃Mo(p-Phenylendiamin)₃Mo(CO)₃ im Festzustand (KBr-Preßlinge) merklich unterscheiden (Tabelle 16), zeigen die in CH₃CN gelösten Substanzen vollkommen identische Spektren. Dies deutet daraufhin, daß in CH₃CN Austauschreaktionen zwischen den Liganden und dem Lösungsmittel stattfinden.

Die NH₂-Valenz- und Deformationsschwingungen sind relativ langwellig verschoben, was für quaternisierten Stickstoff charakteristisch ist.

Auf Grund der IR-Spektren läßt sich daher für diese Komplexe eine zweikernige, diaminverbrückte Struktur diskutieren,

TABELLE 16

$\nu(\text{CO})^-$, $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)^-$, $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)^-$ und $\delta(\text{NH}_2)$ -Absorptionen der Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_3]_2\text{L}_3$ (L = zweizähliger N-Ligand; Absorptionen in cm^{-1})

$[\text{Mo}(\text{CO})_3]_2\text{L}_3$	Phase	$\nu(\text{CO})$			$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	$\delta(\text{NH}_2)$	Lokalsymmetrie
$[\text{Mo}(\text{CO})_3]_2[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2]_3$	KBr	1892 st	1737 sst	1718 sst	3340 m	3295 s-m	1585 m	gestörte C_{3v}
$[\text{Mo}(\text{CO})_3]_2[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2]_3$	KBr	1895 st	1744 sst	1720 sst	3332 m	3282 s-m	1588 m	gestörte C_{3v}
$[\text{Mo}(\text{CO})_3]_2[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2]_3$	KBr	1891 st	1738 sst	1714 sst	3320 m	3269 s-m	1581 m	gestörte C_{3v}
$[\text{Mo}(\text{CO})_3]_2[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2]_3$	KBr	1893 st	1746 sst	1718 sst	3329 m	3284 s-m	1589 m	gestörte C_{3v}
$[\text{Mo}(\text{CO})_3]_2[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{NH}_2]_3$	KBr	1890 st	1749 sst	1720 sst	3321 m	3274 s-m	1587 m	gestörte C_{3v}
$[\text{Mo}(\text{CO})_3]_2(\text{o-NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2)_3$	KBr	1921 st	1755 sst	1724 sst	3327 m	3267 s-m		gestörte C_{3v}
siehe Text	CH_3CN	1922 st (A_1)	1800 sst (E)					C_{3v}
$[\text{Mo}(\text{CO})_3]_2(\text{p-NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2)_3$	KBr	1912 st	1780 st	1719 sst	3380 m	3280 m	1615 m	gestörte C_{3v}
siehe Text	CH_3CN	1922 st (A_1)	1799 sst (E)			3266 m		C_{3v}

Abkürzungen wie Tabelle 4

TABELLE 17

$\nu(\text{CO})$ -, $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ -, $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ - und $\delta(\text{NH}_2)$ -Absorptionen von $\text{Mo}(\text{CO})_3(2\text{-NH}_2\text{-Pyridin})_2$ (Absorptionen in cm^{-1})

	Phase	$\nu(\text{CO})$			$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	$\delta(\text{NH}_2)$	Lokalsymmetrie	
		1915 st	1794 st	1756 sst	3483 m (frei)	3280 Sch (frei)	1627 m + Pyridin	gestörte C_{3v}	
$\text{Mo}(\text{CO})_3(2\text{-NH}_2\text{-Pyridin})_2$	KBr								
siehe Text	CH_3CN	1923 st (A_1)	1800 sst (E)		3347 s (geb.)	3255 s (geb.)	1584 m + Pyridin	C_{3v}	

Abkürzungen wie Tabelle 4, geb. = gebunden

wie sie in Abb. 7 wiedergegeben ist. Betrachtungen an Strukturmodellen bestätigen diesen Sachverhalt.

Im Spektrum des $\text{Mo}(\text{CO})_3(2\text{-NH}_2\text{-Pyridin})_2$, Tabelle 17, fällt die kurzwellige Absorptionsbande bei 3483 cm^{-1} auf, die der asymmetrischen Streckschwingung einer nicht koordinativ gebundenen NH_2 -Gruppe entsprechen dürfte. Die Verbindung enthält offensichtlich zwei in verschiedener Weise gebundene Liganden ($2\text{-NH}_2\text{-Pyridin}$), wobei der eine zwei-, der andere dagegen nur einzähnig fungiert (Abb. 9).

Ähnlich wie bei den o- und p-Phenylendiamin-Komplexen beobachtet man auch hier bei der in CH_3CN gelösten Substanz ein IR-Spektrum mit nur zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden (Tabelle 17). Bemerkenswert erscheint, daß die Lösungsspektren der drei verschiedenen Verbindungen praktisch identisch sind. Vermutlich wird in allen Fällen das Lösungsspektrum von $\text{cis-Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ aufgenommen, nachdem die N-Liganden durch CH_3CN ersetzt worden sind. Die begrenzten Löslichkeiten der Komplexe erlaubten keine Molekulargewichtsbestimmungen, die einen solchen Ligandenaustausch bestätigen würden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Arbeitsmethodik

Sämtliche Versuche werden unter sorgfältigem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Als Schutzgas wird N_2 verwendet, das mit einer $CrSO_4$ -Lösung nachgereinigt und mit konz. H_2SO_4 , festem KOH und P_4O_{10} getrocknet wird.

Bei nahezu allen Umsetzungen dienen als Reaktionsgefäße dickwandige Einschlußrohre oder Schlenkrohre.

Zur Bestimmung eventuell freigesetzter Gase werden die Einschlußrohre an einer Geisslerpumpe nach Töppler geöffnet.

Während die Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff durch Mikroelementaranalyse erfolgt, werden die Verbindungen zur Analyse des Molybdäns mit konz. H_2SO_4/H_2O_2 oder HNO_3 und zur Analyse des Phosphors nach B. Wurtzschmitt⁶⁸⁾ mit Na_2O_2 und Äthylenglykoll in der Parr-Bombe aufgeschlossen. Molybdän wird als Oxinat, Phosphor als $Mg_2P_2O_7$ ausgewogen.

Zur Analyse von Chlor und Jod schließt man die Substanzen nach der Methode der Kolbenverbrennung⁶⁹⁾ auf. Chlorid wird mit 0,01n $Hg(ClO_4)_2$ gegen Diphenylcarbazon, Jodid nach Oxidation zu Jodat und Zusatz von KJ mit 0,02n Natriumthiosulfatlösung titriert.

Die Molekulargewichte werden osmometrisch mit einem Mechrolab 301 A (Hewlett-Packard) bestimmt.

68) B. Wurtzschmitt, Chemiker-Ztg. 74, 27 (1950).

69) W. Schöniger, Mikrochim. Acta 1955, 123.

Die magnetischen Messungen wurden nach Gouy⁷⁰⁾ durchgeführt. Sämtliche vermessenen Komplexe erwiesen sich als diamagnetisch.

Die IR-Spektren der beschriebenen Verbindungen sind mit einem Beckman IR-7 Doppelstrahl-Infrarot-Spektrometer mit NaCl- und CsJ-Austauschoptik aufgenommen.

I. Darstellung der Ausgangsverbindungen

$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2$ erhält man nach H. Behrens, E. Lindner und G. Lehnert⁹⁾ aus $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ (C_7H_8 = Cycloheptatrien) und Bipy (Molverhältnis 1:1,2-1,5) durch Rühren in Benzol. Die rotviolette Verbindung wird solange mit heißem Benzol gewaschen, bis im IR-Spektrum die $\nu(\text{C O})$ Bande bei 2009 cm^{-1} (diese Bande deutet auf die Anwesenheit von $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Bipy}$) nicht mehr auftritt.

Zur Darstellung des $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2$ wurde die obige Vorschrift modifiziert. Die Umsetzung wird in einem Einschlußrohr durchgeführt, wobei man als Lösungsmittel Diäthyläther verwendet. Nach einer Reaktionszeit von 60 Stdn. bei Raumtemperatur wäscht man die tiefviolette Verbindung mit Äther und heißem Benzol. Auch hier ist eine IR-spektroskopische Überprüfung der Reinheit des Komplexes unerlässlich.

70) W. Klemm, Magnetochemie, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1936, S. 41.

II. Neue gemischte ein- und zweikernige Tricarbonylkomplexe des Molybdäns mit mehrzähligen N- und P-Liganden

1. Darstellung der einkernigen Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DL}$

$[\text{D} = \text{Bipy, Phen}; \text{L} = \text{Ph}_2\text{P-PPh}_2, \text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{-PPh}_2, \text{Ph}_2\text{P-}(\text{CH}_2)_2\text{-PPh}_2, \text{Ph}_2\text{P-}(\text{CH}_2)_3\text{-PPh}_2, \text{Ph}_2\text{P-}(\text{CH}_2)_2\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2;$
mit $\text{L} = \text{CH}_3\text{C}(-\text{CH}_2\text{-PPh}_2)_3$ nur, wenn $\text{D} = \text{Bipy}$]

Die Versuchsbedingungen für die Reaktionen von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ mit den mehrzähligen P-Liganden im Molverhältnis 1:2 sind in Tabelle 18, Analysen, Molekulargewichte, Ausbeuten und Farben der erhaltenen einkernigen Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DL}$ in Tabelle 19 zusammengestellt.

Um eine quantitative Umsetzung zu gewährleisten, empfiehlt es sich, die P-Liganden im Überschuß einzusetzen (Molverhältnis $\approx 1:3$).

Zur Reindarstellung der Verbindungen wird im einzelnen wie folgt verfahren:

1. $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}(\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2)$ und $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}[\text{Ph}_2\text{P-}(\text{CH}_2)_2\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ ($\text{D} = \text{Bipy, Phen}$) werden mit wenig kaltem Benzol und Petroläther gewaschen und anschließend aus Benzol/Petroläther umkristallisiert.
2. $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}(\text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{-PPh}_2)$ ($\text{D} = \text{Bipy, Phen}$) und $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}[\text{CH}_3\text{C}(-\text{CH}_2\text{-PPh}_2)_3]$ werden auf Grund ihrer mäßigen Löslichkeit in Benzol nur mit wenig Benzol und Petroläther gewaschen.

TABELLE 18 Versuchsbedingungen für die Darstellung der Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DL}$ (L = mehrzähliger p-Ligand)

Darstellung von	Einwaagen:	Benzol	Reaktionsbedingungen
	$\text{a}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]^*$ b_{Ligand}	ml	Temp./Zeit
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2)$	a 0.212 g (0.310 mMol) b 0.296 g (0.80 mMol)	20	20 °C/12 Stdn.
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)$	a 0.150 g (0.223 mMol) b 0.270 g (0.70 mMol)	30	50 °C/12 Stdn.
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}[\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{PPh}_2]$	a 0.106 g (0.157 mMol) b 0.200 g (0.50 mMol)	30	50 °C/12 Stdn.
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}[\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{PPh}_2]$	a 0.172 g (0.256 mMol) b 0.329 g (0.80 mMol)	25	60 °C/48 Stdn.
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}[\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$	a 0.104 g (0.155 mMol) b 0.132 g (0.465 mMol)	10	60 °C/96 Stdn.
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}[\text{CH}_3\text{C}(-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)_3]$	a 0.125 g (0.186 mMol) b 0.375 g (0.60 mMol)	25	40 °C/18 Stdn.
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2)$	a 0.137 g (0.190 mMol) b 0.222 g (0.60 mMol)	15	80 °C/84 Stdn.
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)$	a 0.162 g (0.225 mMol) b 0.270 g (0.70 mMol)	25	60 °C/36 Stdn.
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}[\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{PPh}_2]$	a 0.128 g (0.177 mMol) b 0.200 g (0.50 mMol)	30	50 °C/36 Stdn.
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}[\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{PPh}_2]$	a 0.120 g (0.166 mMol) b 0.206 g (0.50 mMol)	30	80 °C/120 Stdn.
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}[\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$	a 0.212 g (0.294 mMol) b 0.342 g (1.20 mMol)	20	60 °C/20 Stdn.

* D = Bipy, Phen

TABELLE 19 Analysen, Molekulargewichte, Ausbeuten und Farben der Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DL}$ (L = mehrzähliger P-Ligand)

Verbindungen	Analysen gef. (ber.)				Mol.-Gew. osmom. in CHCl_3 (ber.)	Ausbeuten (%)	Farbe
	C	H	Mo	N	P		
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{BiPy}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2)$	62.84 (62.90)	4.08 (3.99)	13.96 (13.58)	4.02 (3.96)	8.31 (8.77)	665 (706.53)	61.2 violett
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{BiPy}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)$	63.67 (63.34)	4.64 (4.20)	12.87 (13.31)	3.74 (3.89)	8.21 (8.60)	656 (720.56)	67.3 tiefviolett
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{BiPy}[\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{PPh}_2]$	63.46 (63.77)	4.33 (4.39)	--- (13.06)	4.04 (3.81)	--- (8.43)	--- (734.08)	89.7 tiefviolett
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{BiPy}[\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{PPh}_2]$	64.22 (64.18)	4.41 (4.58)	--- (12.82)	4.15 (3.74)	--- (8.27)	--- (748.61)	94.3 tiefviolett
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{BiPy}[\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$	59.92 (59.91)	5.09 (5.19)	15.81 (15.44)	6.60 (6.76)	5.40 (4.98)	--- (621.53)	72.1 rotviolett
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{BiPy}[\text{CH}_3\text{C}(-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)_3]$	67.76 (67.50)	5.08 (4.93)	--- (9.98)	2.81 (2.91)	--- (9.67)	--- (960.84)	74.7 rotviolett
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2)$	63.60 (64.12)	4.25 (3.83)	13.61 (13.13)	4.41 (3.83)	8.72 (8.48)	684 (730.55)	71.0 violett
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)$	63.72 (64.52)	4.25 (4.06)	12.51 (12.89)	3.71 (3.76)	8.74 (8.32)	712 (744.58)	51.8 tiefviolett
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}[\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{PPh}_2]$	64.85 (64.91)	3.94 (4.25)	--- (12.65)	4.36 (3.69)	--- (8.17)	--- (758.61)	91.5 tiefviolett
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}[\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{PPh}_2]$	65.34 (65.29)	4.47 (4.44)	--- (12.42)	4.42 (3.63)	--- (8.02)	--- (772.63)	89.3 tiefviolett
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}[\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$	61.27 (61.40)	5.06 (5.00)	14.39 (14.86)	6.23 (6.51)	4.40 (4.80)	--- (645.55)	65.2 rotviolett

3. $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}[\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{PPh}_2]$ und $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}[\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{PPh}_2]$
(D = Bipy, Phen) können infolge ihrer Unlöslichkeit nicht
umkristallisiert werden; diese Komplexe werden mit heißem
Benzol und Petroläther gewaschen.

2. Umsetzungen von $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)$ und $\text{Mo}(\text{CO})_3$
 $\text{Phen}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)$ mit CH_3J

2.1 $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)$

Einwaage: 0.080 g (0.111 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)$

6.78 g (4.78 mmol) CH_3J

Lösungsmittel: 50 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 40° C

Reaktionszeit: 4 Stunden

Nach Beendigung der Reaktion läßt man langsam abkühlen, wobei
das hellrote Salz $\{\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}[\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2]\} \text{J}$ auskri-
stallisiert. Zur Reinigung wird mit Benzol und Petroläther ge-
waschen.

Ausbeute: 44.9 % $\{\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}[\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2]\} \text{J}$

$\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{JMoN}_2\text{O}_3\text{P}_2$ (862.50)

Ber.: C 54.31 H 3.86 J 14.71 N 3.25

Gef.: C 54.73 H 4.09 J 14.49 N 3.62

2.2 $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)$

Einwaage: 0.126 g (0.169 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)$

9.04 g (6.37 mmol) CH_3J

Lösungsmittel: 50 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 50° C

Reaktionszeit: 3 Stunden

Die präparative Aufarbeitung und Isolierung von $\{\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}[\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2]\}$ J erfolgt wie unter 2.1 beschrieben.

Ausbeute: 48.8 % $\{\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}[\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2]\}$ J

$\text{C}_{41}\text{H}_{33}\text{JMn}_2\text{O}_3\text{P}_2$ (886.52)

Ber.: C 55.55 H 3.75 J 14.31 N 3.16

Gef.: C 55.13 H 4.15 J 14.69 N 3.74

3. Darstellung der zweikernigen Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2\text{L}$
[D = Bipy, Phen; L = $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$, $\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{PPh}_2$,
 $\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{PPh}_2$; mit L = $\text{CH}_3\text{C}(-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)_3$ nur, wenn
D = Bipy]

Die Versuchsbedingungen der Reaktionen $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ mit den mehrzähligen P-Liganden im Molverhältnis 1:1 sind in Tabelle 20, Analysen, Molekulargewichte, Ausbeuten und Farben der erhaltenen Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2\text{L}$ in Tabelle 21 aufgeführt.

Die Reinigung der Verbindungen erfolgt wie unter 1.3 beschrieben.

III. Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)$ mit $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{CN}$

Einwaage: 0.125 g (0.175 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)$

0.041 g (0.175 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{CN}$

TABELLE 20 Versuchsbedingungen für die Darstellung der Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2\text{L}$ (L = mehrzähliger P-Ligand)

Darstellung von	Einwaagen:		Benzol	Reaktionsbedingungen	
	$a[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2^*$	b_{Ligand}	ml	Temp./Zeit	
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)$	$a_{0.186} \text{ g (0.277 mmol)}$		25	$60^\circ \text{ C/14 Stdn.}$	
	$b_{0.106} \text{ g (0.277 mmol)}$				
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{PPh}_2]$	$a_{0.224} \text{ g (0.330 mmol)}$		30	$50^\circ \text{ C/12 Stdn.}$	
	$b_{0.131} \text{ g (0.330 mmol)}$				
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{PPh}_2]$	$a_{0.105} \text{ g (0.156 mmol)}$		20	$60^\circ \text{ C/72 Stdn.}$	
	$b_{0.064} \text{ g (0.156 mmol)}$				
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{CH}_3\text{C}(-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)_3]$	$a_{0.105} \text{ g (0.156 mmol)}$		25	$50^\circ \text{ C/12 Stdn.}$	
	$b_{0.097} \text{ g (0.156 mmol)}$				
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)$	$a_{0.180} \text{ g (0.250 mmol)}$		30	$60^\circ \text{ C/12 Stdn.}$	
	$b_{0.096} \text{ g (0.250 mmol)}$				
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{PPh}_2]$	$a_{0.324} \text{ g (0.450 mmol)}$		30	$50^\circ \text{ C/72 Stdn.}$	
	$b_{0.179} \text{ g (0.450 mmol)}$				
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{PPh}_2]$	$a_{0.171} \text{ g (0.238 mmol)}$		20	$60^\circ \text{ C/120 Stdn.}$	
	$b_{0.098} \text{ g (0.238 mmol)}$				

*_D = Bipy, Phen

TABELLE 21 Analysen, Molekulargewichte, Ausbeuten und Farben der Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{P}]_2\text{L}$ (L = mehrzähliger P-Ligand)

Verbindungen	Analysen gef. (ber.)				Mol.-Gew. ber.	Ausbeuten (%)	Farbe
	C	H	Mo	N	P		
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2(\text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{-PPh}_2)$	58.30 (57.97)	3.94 (3.62)	18.47 (18.16)	4.95 (5.30)	5.53 (5.86)	1056.71	94.3 tiefviolett
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{Ph}_2\text{P-(CH}_2)_2\text{-PPh}_2]$	58.11 (58.33)	4.14 (3.76)	18.49 (17.92)	5.44 (5.23)	5.31 (5.79)	1070.74	97.7 tiefviolett
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{Ph}_2\text{P-(CH}_2)_3\text{-PPh}_2]$	59.08 (58.68)	3.37 (3.90)	--- (17.67)	5.04 (5.16)	--- (5.71)	1084.77	94.7 tiefviolett
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{CH}_3\text{C(-CH}_2\text{-PPh}_2)_3]$	62.79 (62.05)	4.22 (4.27)	14.22 (14.79)	4.19 (4.32)	7.62 (7.16)	1297.00	96.8 rotviolett
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2(\text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{-PPh}_2)$	59.53 (59.79)	3.82 (3.47)	--- (17.37)	5.14 (5.07)	--- (5.61)	1104.76	87.6 tiefviolett
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{Ph}_2\text{P-(CH}_2)_2\text{-PPh}_2]$	60.25 (60.12)	3.86 (3.60)	17.32 (17.15)	4.98 (5.01)	5.10 (5.54)	1118.79	96.7 tiefviolett
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{Ph}_2\text{P-(CH}_2)_3\text{-PPh}_2]$	60.38 (60.47)	4.31 (3.74)	17.42 (16.94)	4.74 (4.95)	5.81 (5.47)	1132.81	96.8 tiefviolett

Lösungsmittel: 30 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 50° C

Reaktionszeit: 18 Stunden

Aus der rotbraunen Lösung fällt beim Abkühlen orange-farbenes, kristallines $\text{Mo(CO)}_4\text{Bipy}$ aus, das abfiltriert, mit 3 ml Benzol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.

Das Filtrat wird eingeeengt und mit wenig Petroläther versetzt. Das auskristallisierende $\text{Cr(CO)}_4(\text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{-PPh}_2)$ wird aus Benzol/Petroläther umgefällt und im Hochvakuum getrocknet.

IV. Neue gemischte ein- und zweikernige Tricarbonylkomplexe des Molybdäns mit verschiedenen zweizähligen N-Liganden

1. Darstellung der einkernigen Komplexe $\text{Mo(CO)}_3\text{DL}$ (D = Bipy, Phen; L = o-, m-, p-Phenylendiamin)

Die Versuchsbedingungen der Reaktionen von $[\text{Mo(CO)}_3\text{D}]_2$ mit den zweizähligen N-Liganden im Molverhältnis 1:2 zur Darstellung der einkernigen Komplexe $\text{Mo(CO)}_3\text{DL}$ sind in Tabelle 22 aufgeführt.

Um eine quantitative Umsetzung zu gewährleisten, empfiehlt es sich auch hier, die N-Liganden im Überschuß einzusetzen (Molverhältnis $\approx 1:3$).

Alle Verbindungen werden mit warmen Benzol und Petroläther gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Analysen, Molekulargewichte, Ausbeuten und Farben sind in Tabelle 23 zusammengestellt.

TABELLE 22 Versuchsbedingungen für die Darstellung der Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DL}$ (L = zweizähliger N-Ligand)

Darstellung von	Einwaagen:	Benzol	Reaktionsbedingungen
	a $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2^*$ b Ligand	ml	Temp./Zeit
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{o}-\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2)$	a 0.163 g (0.242 mmol) b 0.076 g (0.70 mmol)	30	20° C/96 Stdn.
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{m}-\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2)$	a 0.187 g (0.278 mmol) b 0.097 g (0.90 mmol)	30	20° C/96 Stdn.
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{p}-\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2)$	a 0.146 g (0.217 mmol) b 0.076 g (0.70 mmol)	25	20° C/96 Stdn.
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{o}-\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2)$	a 0.150 g (0.208 mmol) b 0.065 g (0.60 mmol)	35	30° C/60 Stdn.
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{m}-\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2)$	a 0.178 g (0.247 mmol) b 0.086 g (0.80 mmol)	30	30° C/60 Stdn.
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{p}-\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2)$	a 0.117 g (0.162 mmol) b 0.054 g (0.50 mmol)	25	30° C/72 Stdn.

* D = Bipy, Phen

TABELLE 23 Analysen, Molekulargewichte, Ausbeuten und Farben der Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DL}$ (L = zweizähliger N-Ligand)

Verbindungen	Analysen gef. (ber.)			Mol.-Gew. ber.	Ausbeuten (%)	Farbe
	C	H	Mo			
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{o-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)$	51.39 (51.36)	3.43 (3.63)	21.21 (21.59)	444.30	96.7	violett
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{m-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)$	51.94 (51.36)	3.82 (3.63)	--- (21.59)	444.30	93.9	rotviolett
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{p-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)$	51.30 (51.36)	3.62 (3.63)	21.93 (21.59)	444.30	98.3	tiefviolett
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{o-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)$	52.92 (53.86)	3.14 (3.44)	20.30 (20.49)	468.32	90.3	violett
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{m-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)$	53.86 (53.86)	3.52 (3.44)	--- (20.49)	468.32	97.0	rotviolett
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{p-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)$	53.78 (53.86)	3.56 (3.44)	--- (20.49)	468.32	87.4	tiefviolett

1
98
1

2. Darstellung der zweikernigen Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2\text{L}$
(D = Bipy, Phen; L = p-Phenylendiamin, aliphatische
Diamine)

Die Versuchsbedingungen zur Darstellung der zweikernigen Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2\text{L}$ durch Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ mit den zweizähligen N-Liganden im molaren Verhältnis 1:1 sind in Tabelle 24 aufgeführt.

Die Reinigung der Verbindungen erfolgt wie unter 1. beschrieben.

Analysen, Molekulargewichte, Ausbeuten und Farben siehe Tabelle 25.

V. Umsetzungen von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ (D = Bipy, Phen) mit SnCl_4

1. $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2$

Einwaage: 0.117 g (0.17 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2$

0.135 g (0.51 mmol) SnCl_4

Lösungsmittel: 20 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 100° C

Reaktionszeit: 20 Stunden

Nach Beendigung der Reaktion wird der flockige, dunkelorange-farbene Niederschlag mit Benzol und Petroläther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 91.6 % $\text{Bipy}(\text{OC})_3\text{MoClSnCl}_3$

TABELLE 24 Versuchsbedingungen für die Darstellung der Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_3]_2\text{L}$ (L = zweizähliger N-Ligand)

Darstellung von	Einwaagen: a $[\text{Mo}(\text{CO})_3]_2^*$ b Ligand	Benzol ml	Reaktionsbedingungen Temp./Zeit
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2(\text{p-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)$	a 0.163 g (0.240 mMol) b 0.026 g (0.240 mMol)	25	30° C/48 Stdn.
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-NH}_2]$	a 0.213 g (0.318 mMol) b 0.024 g (0.318 mMol)	30	50° C/72 Stdn.
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-NH}_2]$	a 0.126 g (0.187 mMol) b 0.016 g (0.187 mMol)	25	50° C/72 Stdn.
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_5\text{-NH}_2]$	a 0.316 g (0.471 mMol) b 0.048 g (0.471 mMol)	25	50° C/72 Stdn.
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_6\text{-NH}_2]$	a 0.164 g (0.244 mMol) b 0.028 g (0.244 mMol)	30	50° C/72 Stdn.
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_7\text{-NH}_2]$	a 0.093 g (0.138 mMol) b 0.018 g (0.138 mMol)	25	50° C/72 Stdn.
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2(\text{p-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)$	a 0.072 g (0.100 mMol) b 0.011 g (0.100 mMol)	30	20° C/48 Stdn.
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-NH}_2]$	a 0.153 g (0.212 mMol) b 0.016 g (0.212 mMol)	25	50° C/96 Stdn.
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-NH}_2]$	a 0.133 g (0.184 mMol) b 0.016 g (0.184 mMol)	25	50° C/72 Stdn.
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_5\text{-NH}_2]$	a 0.305 g (0.423 mMol) b 0.041 g (0.423 mMol)	30	50° C/96 Stdn.
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_6\text{-NH}_2]$	a 0.126 g (0.175 mMol) b 0.020 g (0.175 mMol)	25	50° C/144 Stdn.
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_7\text{-NH}_2]$	a 0.114 g (0.158 mMol) b 0.021 g (0.158 mMol)	25	50° C/144 Stdn.

*D = Bipy, Phen

TABELLE 26 Analysen, Molekulargewichte, Ausbeuten und Farben der Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2\text{L}$ (L = zweizähliger N-Ligand)

Verbindungen	Analysen gef. (ber.)			Mol.-Gew. ber.	Ausbeuten (%)	Farbe
	C	H	N			
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2(\text{p-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)$	48.23 (49.25)	2.96 (3.10)	25.13 (24.59)	10.60 (10.77)	780.46	95.7 rotviolett
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-NH}_2]$	46.62 (46.66)	3.49 (3.52)	25.31 (25.70)	10.99 (11.26)	746.44	94.7 violett
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-NH}_2]$	47.54 (47.38)	3.81 (3.71)	25.42 (25.23)	9.75 (11.05)	760.47	93.3 violett
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_5\text{-NH}_2]$	47.64 (48.07)	3.58 (3.90)	24.93 (24.77)	10.41 (10.85)	774.50	96.4 rotviolett
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_6\text{-NH}_2]$	48.62 (48.74)	4.33 (4.09)	24.52 (24.33)	9.96 (10.66)	788.52	96.2 tiefviolett
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2[\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_7\text{-NH}_2]$	49.98 (49.39)	4.17 (4.27)	24.24 (23.91)	9.76 (10.47)	802.55	91.2 tiefviolett
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2(\text{p-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)$	51.48 (52.19)	3.22 (2.92)	22.74 (23.16)	9.58 (10.14)	828.50	91.6 rotviolett
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-NH}_2]$	49.56 (49.89)	3.29 (3.30)	24.27 (24.15)	10.51 (10.58)	794.49	95.4 tiefviolett
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-NH}_2]$	51.37 (50.51)	3.01 (3.49)	23.48 (23.73)	10.15 (10.39)	808.51	93.8 tiefviolett
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_5\text{-NH}_2]$	50.84 (51.11)	3.68 (3.68)	23.19 (23.33)	9.94 (10.22)	822.54	97.9 tiefviolett
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_6\text{-NH}_2]$	51.97 (51.67)	3.93 (3.87)	23.21 (22.94)	9.62 (10.05)	836.57	96.6 schwarz
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2[\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_7\text{-NH}_2]$	52.44 (52.27)	3.92 (4.03)	22.83 (22.56)	9.44 (9.88)	850.59	92.9 schwarz

$C_{13}Cl_4H_8MoN_2O_3Sn$ (596.66)

Ber.: C 26.17 Cl 23.77 H 1.35 N 4.69

Gef.: C 26.27 Cl 24.10 H 1.82 N 4.83

2. $[Mo(CO)_3Phen]_2$

Einwaage: 0.135 g (0.19 mMol) $[Mo(CO)_3Phen]_2$

0.143 g (0.57 mMol) $SnCl_4$

Lösungsmittel: 20 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 100° C

Reaktionszeit: 24 Stunden

Die präparative Aufarbeitung und Isolierung von $Phen(OC)_3MoCl$ $SnCl_3$ erfolgt wie unter 1. beschrieben.

Ausbeute: 93.9 % $Phen(OC)_3MoClSnCl_3$

$C_{15}Cl_4H_8MoN_2O_3Sn$ (620.68)

Ber.: C 29.03 Cl 22.85 H 1.30 N 4.51

Gef.: C 29.41 Cl 23.20 H 1.67 N 4.24

VI. Umsetzungen von $C_7H_8Mo(CO)_3$ mit aliphatischen und aromatischen Diaminen, sowie dem 2-NH₂-Pyridin

1. Darstellung der zweikernigen Komplexe $(OC)_3Mo(L)_3Mo(CO)_3$ (L = aliphatische Diamine, o- und p-Phenylendiamin)

Die Versuchsbedingungen für die Reaktionen von $C_7H_8Mo(CO)_3$ mit den aliphatischen Diaminen $NH_2-(CH_2)_n-NH_2$ (n = 3-7), sowie

o- bzw. p-Phenylendiamin sind in Tabelle 26 angegeben. Bei der präparativen Aufarbeitung der diaminverbrückten Komplexe $(OC)_3Mo(L)_3Mo(CO)_3$ wird im einzelnen wie folgt verfahren:

1.1 L = aliphatische Diamine

Die ausgefallenen gelb- bis fahlgelben Verbindungen werden mit Methanol, Acetonitril und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet.

1.2 L = o- bzw. p-Phenylendiamin

Die gelben Reaktionslösungen werden vorsichtig im Hochvakuum eingedampft bis die gelben Komplexe auskristallisieren. Man wäscht mit wenig Acetonitril, Äthanol und Äther und trocknet im Vakuum.

Analysen, Molekulargewichte, Ausbeuten und Farben der zweikernigen Verbindungen sind in Tabelle 27 aufgeführt.

2. Darstellung von $Mo(CO)_3(2-NH_2-Pyridin)_2$

Einwaage: 0.132 g (0.485 mmol) $C_7H_8Mo(CO)_3$

0.069 g (0.73 mmol) 2-NH₂-Pyridin ($C_5H_6N_2$)

Lösungsmittel: 20 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 20° C

Reaktionszeit: 72 Stunden

Nach kurzer Zeit erfolgt eine Aufhellung der roten Reaktionslösung, während gleichzeitig ein gelb- bis ockerfarbener Niederschlag ausfällt. Man wäscht mit Benzol und Petroläther und

TABELLE 26 Versuchsbedingungen für die Darstellung der Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_3]_2\text{L}_3$ (L = zweizähliger N-Ligand)

Darstellung von	Einwaagen:	Methanol	Reaktionsbedingungen
	$\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3^*$	ml	Temp./Zeit
	Ligand		
$[\text{Mo}(\text{CO})_3]_2[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2]_3$	^a 0.156 g (0.57 mmol) ^b 0.060 g (0.81 mmol)	12	20° C/60 Std.
$[\text{Mo}(\text{CO})_3]_2[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2]_3$	^a 0.165 g (0.6 mmol) ^b 0.132 g (1.5 mmol)	12	20° C/72 Std.
$[\text{Mo}(\text{CO})_3]_2[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2]_3$	^a 0.227 g (0.83 mmol) ^b 0.128 g (1.25 mmol)	40	20° C/ 4 Std.
$[\text{Mo}(\text{CO})_3]_2[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2]_3$	^a 0.141 g (0.52 mmol) ^b 0.185 g (1.6 mmol)	40	20° C/ 4 Std.
$[\text{Mo}(\text{CO})_3]_2[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{NH}_2]_3$	^a 0.370 g (1.36 mmol) ^b 0.270 g (2.02 mmol)	30	20° C/ 4 Std.
$[\text{Mo}(\text{CO})_3]_2(o\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)_3$	^a 0.120 g (0.44 mmol) ^b 0.071 g (0.66 mmol)	30	20° C/60 Std.
$[\text{Mo}(\text{CO})_3]_2(p\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)_3$	^a 0.178 g (0.66 mmol) ^b 0.108 g (1.0 mmol)	25	20° C/40 Std.

* C_7H_8 = Cycloheptatrien

TABELLE 27 Analysen, Molekulargewichte, Ausbeuten und Farben der Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_3]_2\text{L}_3$ (L = zweizähliger N-Ligand)

Verbindungen	Analysen gef. (ber.)				Mol.-Gew. ber.	Ausbeuten (%)	Farbe
	C	H	Mo	N			
$[\text{Mo}(\text{CO})_3]_2[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2]_3$	31.27 (31.10)	5.42 (5.15)	32.62 (32.95)	13.80 (14.40)	582.53	74.3	fahlgelb
$[\text{Mo}(\text{CO})_3]_2[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2]_3$	34.76 (34.70)	5.91 (5.82)	30.68 (30.75)	13.25 (13.47)	624.41	84.5	fahlgelb
$[\text{Mo}(\text{CO})_3]_2[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2]_3$	37.31 (37.84)	6.65 (6.35)	28.47 (28.79)	13.08 (12.61)	666.48	84.0	hellgelb
$[\text{Mo}(\text{CO})_3]_2[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2]_3$	39.64 (40.68)	7.29 (6.83)	26.51 (27.08)	11.50 (11.86)	708.56	92.8	fahlgelb
$[\text{Mo}(\text{CO})_3]_2[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{NH}_2]_3$	43.00 (43.20)	7.44 (7.25)	25.97 (25.56)	12.25 (11.10)	750.64	82.0	fahlgelb
$[\text{Mo}(\text{CO})_3]_2(\text{o-NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2)_3$	42.37 (42.20)	3.88 (3.52)	27.63 (28.09)	12.46 (12.30)	684.38	54.5	gelb
$[\text{Mo}(\text{CO})_3]_2(\text{p-NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2)_3$	42.62 (42.20)	3.13 (3.52)	27.48 (28.09)	12.58 (12.30)	684.38	46.5	gelb

trocknet im Vakuum.

Ausbeute: 77.8 % $\text{Mo}(\text{CO})_3(2\text{-NH}_2\text{-Pyridin})_2$

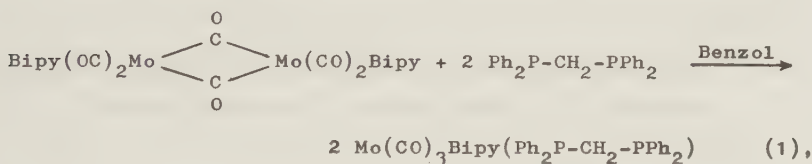
$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{MoN}_4\text{O}_3$ (368.20)

Ber.: C 42.41 H 3.28 Mo 26.06 N 15.22

Gef.: C 42.94 H 3.41 Mo 26.42 N 14.98

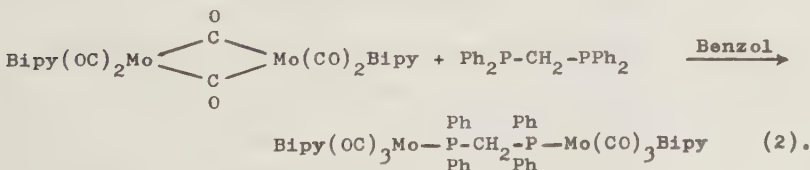
Z U S A M M E N F A S S U N G

Bei der Reaktion der zweikernigen, CO-verbrückten Verbindungen $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ ($\text{D} = \text{Bipy}, \text{Phen}$) mit mehrzähligen Phosphor-Liganden erhält man die einkernigen gemischten Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DL}$ [$\text{D} = \text{Bipy}, \text{Phen}; \text{L} = \text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2, \text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2, \text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{PPh}_2, \text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{PPh}_2, \text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; mit $\text{L} = \text{CH}_3\text{C}(-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)_3$ nur, wenn $\text{D} = \text{Bipy}$], z.B.



wenn mit einem Überschuß an P-Liganden gearbeitet wird.

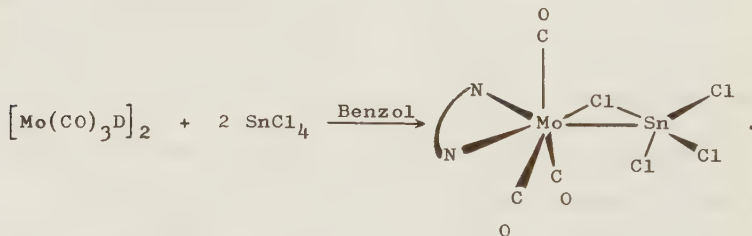
Erfolgt die Umsetzung dagegen im Molverhältnis 1:1, so werden die zweikernigen gemischten Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2\text{L}$ [$\text{D} = \text{Bipy}, \text{Phen}; \text{L} = \text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2, \text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{PPh}_2, \text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{PPh}_2$; mit $\text{L} = \text{CH}_3\text{C}(-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)_3$ nur, wenn $\text{D} = \text{Bipy}$] gebildet, z.B.:



Entsprechende Reaktionen mit aromatischen und aliphati-

schen Diaminen führen, wiederum in Abhängigkeit von den Mol-
verhältnissen, zu den einkernigen Verbindungen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DL}$
(D = Bipy, Phen; L = o-, m-, p-Phenylendiamin) im Sinne von
Gleichung 1 und zu den zweikernigen Komplexen $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2\text{L}$
(D = Bipy, Phen; L = p-Phenylendiamin, $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ mit
 $n = 3-7$) (Gleichung 2). Sie besitzen grundsätzlich die glei-
chen Strukturen wie die entsprechenden Phosphorverbindungen.

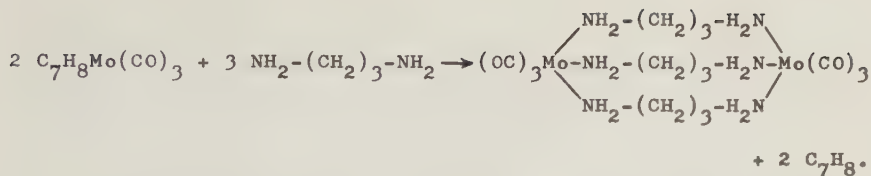
Weiterhin wird die Darstellung der siebenfach-kordinier-
ten Molybdänkomplexe $\text{Bipy}(\text{OC})_3\text{MoClSnCl}_3$ und $\text{Phen}(\text{OC})_3\text{MoClSnCl}_3$
aus $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ (D = Bipy, Phen) und SnCl_4 beschrieben, in
denen Molybdän und Zinn sowohl durch eine Metall-Metall-Bin-
dung als auch über eine Chlor-Brücke miteinander verknüpft
sind:



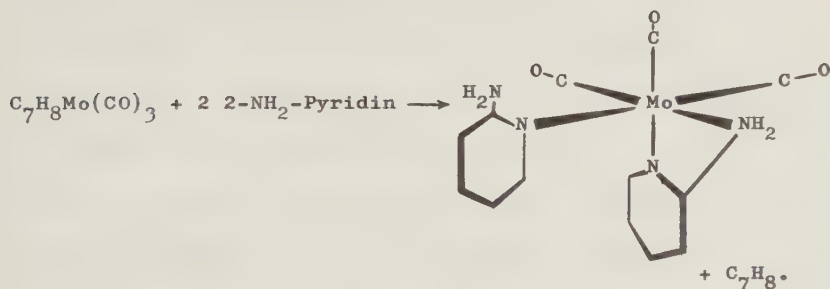
Die dargestellten Isomerenpaare der jeweiligen Verbindungen
konnten nicht getrennt isoliert werden.

Der letzte Teil der Arbeit beschäftigt sich mit den Reak-
tionen von Cycloheptatrien-molybdän-tricarbonyl mit zweizäh-
nigen aliphatischen und aromatischen Diaminen. Setzt man
 $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ mit $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ ($n = 3-7$) bzw. o- oder p-Phenylen-
diamin um, so gelangt man zu den zweikernigen, diaminverbrückten
Verbindungen $(\text{OC})_3\text{Mo}(\text{L})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ (L = aliphatische Diamine, o-

und p-Phenylendiamin), z.B.



Dagegen erhält man bei der Umsetzung von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo(CO)}_3$ mit 2-NH₂-Pyridin einen einkernigen Komplex, bei dem der zweizählige Ligand sowohl zwei- als auch einzähnig fungiert:



Die dargestellten Verbindungen werden an Hand von Analysen, Molekulargewichtsbestimmungen und IR-Spektren charakterisiert.

L e b e n s l a u f

Hans Wolfgang Topf,
geboren am 26. November 1942 in Nürnberg
als Sohn des techn. Direktors Georg Topf
uns seiner Ehefrau Gertrud, geb. Schmidt.
Seit dem 18. Oktober 1969 verheiratet.

Schulbildung und Studium:

1948 - 1951 Volksschule in Roth bei Nürnberg
1951 - 1953 Volksschule in Eyb bei Ansbach
1953 - 1962 Oberrealschule in Ansbach

Reifezeugnis dieser Schule vom 18. Juli 1962.

Vom 1. Oktober 1962 bis 31. März 1964 18 Monate Wehrdienst.
Am 31. März 1964 entlassen als Fähnrich d. R..

Seit dem Sommersemester 1964 Studium der Chemie an der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplomchemiker-Vorexamen am 3. Dezember 1966

Diplomchemiker-Hauptexamen am 20. März 1970

Diplomarbeit vom September 1969 bis März 1970:

"Über neue Reaktionen des Cycloheptatrien-molybdän-
tricarbons mit verschiedenen zweizähligen N-Liganden."

Vom 1. September 1969 bis 31. August 1970 studentische bzw.
wissenschaftliche Hilfskraft. Vom 1. September 1970 bis
30. Juni 1971 Stipendiat der Deutschen Forschungsgemein-
schaft, seit dem 1. Juli 1971 Verwalter der Dienstgeschäfte
eines wissenschaftlichen Assistenten am Institut für Anorga-
nische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990